

БЕРГМАН Иван Андреевич, доктор геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник-консультант ФГУП «ВИМС», отмечен памятным знаком «К 125-летию со дня рождения Н.М.Федоровского».

Впервые в мировой практике разработал принципы и методы корректной реконструкции ключевых для раннего докембрия и планетарных по масштабам железисто-кремнистых формаций и на их основе восстановил природу рудного и нерудного вещества этих формаций, механизм их слоистого сложения и условия образования.

В качестве следствий восстановил господство в раннем докембрии углекислотной восстановительной атмосферы, эволюцию химизма атмосферы и осадкообразования в геологической истории Земли. Обосновал наиболее вероятное время появления свободного кислорода в атмосфере Земли и зарождения жизни на Земле.



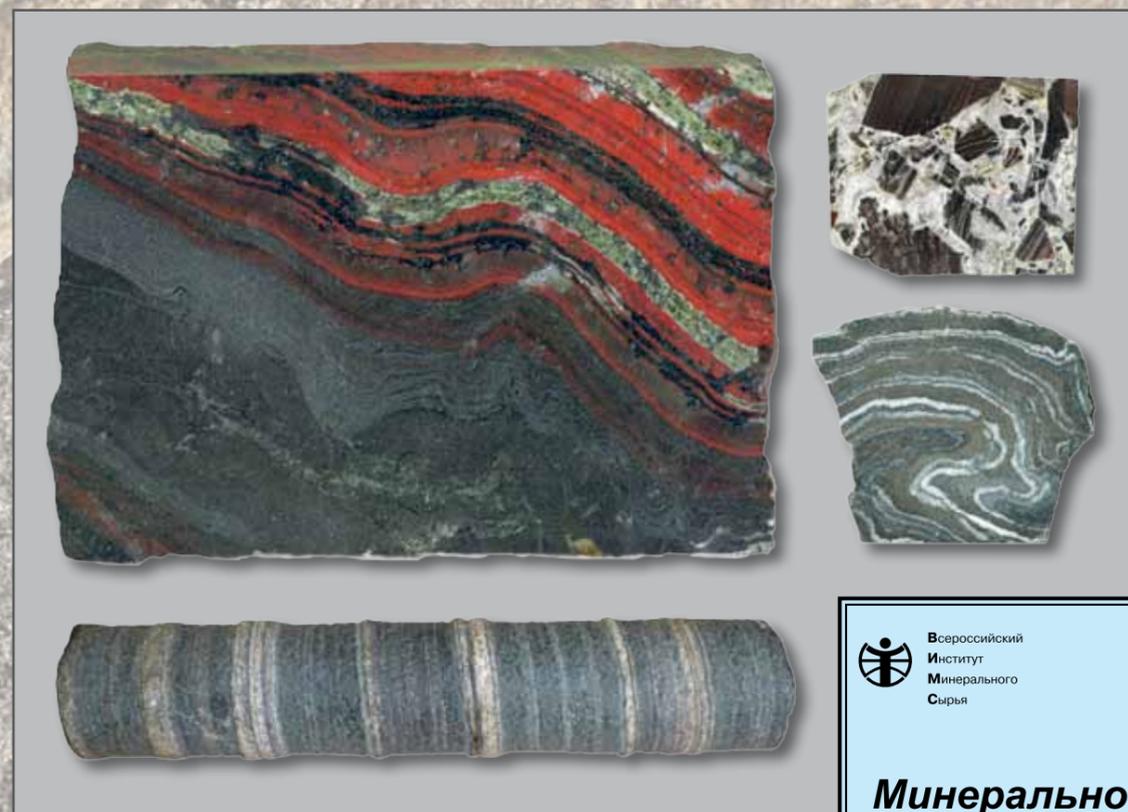
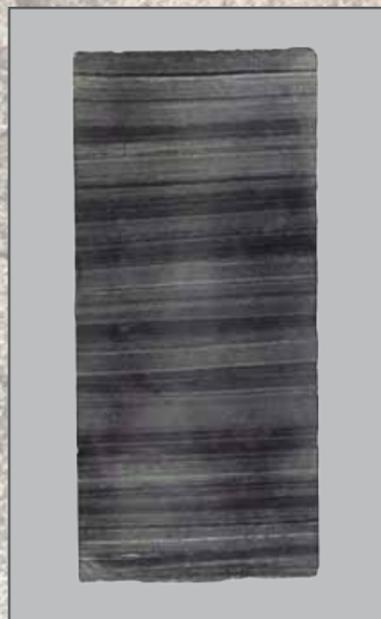
И.А. Бергман

ЖЕЛЕЗИСТО-КРЕМНИСТЫЙ РУДОГЕНЕЗ РАННЕГО ДОКЕМБРИЯ

Федеральное государственное унитарное предприятие
«Всероссийский научно-исследовательский институт
минерального сырья им. Н.М.Федоровского» (ФГУП «ВИМС»)

И.А. Бергман

ЖЕЛЕЗИСТО-КРЕМНИСТЫЙ РУДОГЕНЕЗ РАННЕГО ДОКЕМБРИЯ



 Всероссийский
Институт
Минерального
Сырья

**Минеральное
сырье**

28 • 2012

ISBN 978-5-901837-85-6



Москва 2012

**Федеральное государственное унитарное предприятие
«Всероссийский научно-исследовательский институт
минерального сырья им. Н.М.Федоровского» (ФГУП «ВИМС»)**

**«Минеральное сырье»
№ 28**

И.А.Бергман

**ЖЕЛЕЗИСТО-КРЕМНИСТЫЙ РУДОГЕНЕЗ
РАННЕГО ДОКЕМБРИЯ**

Москва 2012

УДК 552.56 + 553.57: 553.2(551.72)

Б 48

Б 48 Бергман И.А. Железисто-кремнистый рудогенез раннего докембрия. Минеральное сырье, № 28, М.: ВИМС, 2013, 343 с. ISBN 978-5-901837-85-6

Железистые кварциты и продукты их гипергенного изменения (богатые железные руды) – основа железорудной базы Мира. Железо – важнейший индикатор природных процессов. Имея в виду прикладное и научное значение железисто-кремнистых формаций, автором впервые в мировой практике методами элементной геохимии корректно реконструированы дометаморфическая и первичная природа рудного и нерудного вещества железисто-кремнистых формаций раннего докембрия, механизм их слоистого сложения и условия образования. Показано принципиальное реконструкционное преимущество методов элементной геохимии по сравнению с геологическими, петрографическими методами и методами геохимии стабильных и нестабильных изотопов. С элементно-геохимическим контролем первичных форм отложения железа и кремнезема восстановлена эволюция минерального состава железисто-кремнистых формаций в процессах регионального метморфизма. В качестве следствий делаются выводы о химизме древней атмосферы, образовании золото-урановых олигомиктовых кварцевых конгломератов, эволюции осадкообразования в геологической истории Земли, источнике и времени появления кислорода в верхних оболочках Земли и сопряженного с появлением кислорода наиболее вероятном времени зарождения жизни на Земле.

Помимо сказанного выше, книга является и введением в металлогению раннего докембрия, и справочником по геохимии элементов в породах железорудных серий, гидроксидно-оксидных железных рудах и осадках, и карбонатных породах, и методическим руководством по восстановлению геологии и рудообразования раннего докембрия Земли.

Книга ориентирована на читателя, специализирующегося в геологии, геохимии и рудообразовании раннего докембрия, и эволюции экзогенного рудо- и породообразования в геологической истории Земли.

Журнал «Минеральное сырье» зарегистрирован
Госкомитетом РФ по печати 20.01.98 г. Рег. № 017140.
Учредитель Всероссийский научно-исследовательский
институт минерального сырья (ВИМС).
Главный редактор – профессор Г.А. Машковцев

ВВЕДЕНИЕ	
1. ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЖЕЛЕЗОРУДНЫХ СЕРИЙ РАННЕГО ДОКЕМБРИЯ	
МЕТОДОЛОГИЯ КАК ОСНОВА, ФУНДАМЕНТ РЕКОНСТРУКЦИИ ПРИРОДЫ ЖЕЛЕЗИСТО-КРЕМНИСТЫХ ФОРМАЦИЙ РАННЕГО ДОКЕМБРИЯ	
3. РЕКОНСТРУКЦИЯ ВЕЩЕСТВЕННОЙ ПРИРОДЫ И МЕХАНИЗМА СЛОИСТОГО СЛОЖЕНИЯ ЖЕЛЕЗИСТО-КРЕМНИСТЫХ ФОРМАЦИЙ РАННЕГО ДОКЕМБРИЯ	
3.1. Абсолютный возраст железисто-кремнистой формации Гимольской серии, БЩ (С-3 Карелия)	
3.2. Петрографические методы в реконструкции дометаморфической и первичной природы железисто-кремнистых формаций раннего докембрия	
3.3. Принципы и методы элементно-геохимической реконструкции дометаморфической природы рудного вещества железисто-кремнистых формаций раннего докембрия	
<i>3.3.1. Сорбционная емкость как критерий карбонатной природы рудного вещества железисто-кремнистых формаций</i>	
<i>3.3.1.1. Индикаторная роль ванадия, хрома, кобальта и никеля</i>	
<i>3.3.1.2. Индикаторная роль редких земель (РЗЭ)</i>	
<i>3.3.1.3. Индикаторная роль скандия</i>	
<i>3.3.1.4. Индикаторная роль урана и тория</i>	
<i>3.3.1.5. Индикаторная роль мышьяка, сурьмы и висмута</i>	
<i>3.3.1.6. Индикаторная роль фосфора, бора и фтора</i>	
<i>3.3.2. Сорбционная емкость как критерий негидроксидной природы рудного вещества железистых кварцитов раннего докембрия</i>	
<i>3.3.3. Литий-магниевое отношение как критерий карбонатной природы рудного вещества железисто-кремнистых формаций раннего докембрия</i>	
3.4. Реконструкция фациального профиля пород железисто-кремнистых формаций раннего докембрия. Химизм раннедокембрийской атмосферы	
3.5. Реконструкция природы и фациального положения послыоного кварца железисто-кремнистых формаций раннего докембрия и механизма их слоистого сложения	
3.6. Негативные тенденции в обосновании генезиса железисто-кремнистых формаций раннего докембрия	
4. РОЛЬ ЭЛЕМЕНТНОЙ ГЕОХИМИИ В ПРОГНОЗНОЙ ОЦЕНКЕ ЖЕЛЕЗИСТО-КРЕМНИСТОГО ОРУДЕНЕНИЯ РАННЕГО ДОКЕМБРИЯ	
5. СОЗДАНИЕ БАНКА ЭТАЛОННОЙ ИНФОРМАЦИИ ОСАДОЧНЫХ ОБЪЕКТОВ РАННЕГО ДОКЕМБРИЯ	
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	
ЛИТЕРАТУРА	

«Наука, – говорил Фрэнсис Бэкон, – часто смотрит на мир взглядом, затуманенным всеми человеческими страстями».

«Главная из этих страстей, – продолжает И.Т.Фролов, – неистребимое стремление втиснуть новое в оболочку старого, традиционного, привычного».

Предисловие к книге С.М.Иванова «Абсолютное зеркало». 2-ое изд., М.: Знание, 1986. 192 с.

ВВЕДЕНИЕ

С раннедокембрийским петрогенезом связано образование свойственных только этой эпохе простых и в то же время необычных и загадочных по составу и сложению, планетарных по распространению железисто-кремнистых формаций – ЖКФРД докембрии Юго-Западной Гренландии (Исуа), датируется 3,6-3,8 млрд лет [350]. С этого времени количество и размеры уцелевших от деструкции формаций скачкообразно растут и достигает максимума в раннем протерозое (~2,5-1,8 млрд лет). На рубеже с поздним протерозоем образование ЖКФРД прекратилось.

В настоящее время железисто-кремнистые формации выявлены в докембрии всех континентов, включая Антарктиду [104 и др.], подсечены они и Кольской сверхглубокой скважиной в толще биотит-плагиоклазовых гнейсов на глубине 7635 м (БЩ) [127]. Их общее количество оценивается более тысячи объектов. Крупнейшие железорудные провинции Мира, включающие железисто-кремнистые формации и связанные с ними древние и современные богатые руды – Супериор, или оз. Верхнее (Канадский щит), Минас-Жераис (Бразильский щит), Иматака (Гвианский щит), Бихар и Орисса (Индийский щит), Западно-Австралийская (Западно-Австралийский щит), Трансвааль-Грикваленд (Южно-Африканский щит), Украинская (Украинский щит), Курская/КМА (Воронежский кристаллический массив) и т.д.

Уже во второй половине XIX в. исследователи по достоинству оценили их огромное экономическое и научное значение. Ресурсы железистых кварцитов и богатых железных руд, связанных своим образованием с железистыми кварцитами, поистине уникальны. Так, например, ресурсы железистых кварцитов провинции КМА (Россия), подсчитанные до глубины 1200 м, на 1976 г. оцениваются в 2 трлн т [112]. Этот вид сырья не имеет себе равных и по высокому качеству получаемых из него концентратов, пригодных для передела методами бескоксовой металлургии (электрометаллургия, аккумуляторное производство, порошковая металлургия) [111, с.124, 165]. Более того, есть достаточно оснований предполагать (и не только предполагать), что железистые кварциты раннего докембрия, залегающие в основании зеленокаменных поясов, в результате последующих тектоно-магматических активизаций

служили источником железа не только скарно-магнетитовых месторождений докембрия-фанерозоя [80, 150, данная работа], трассирующих зеленокаменные пояса, но и железа разновозрастных титано-магнетитовых месторождений, связанных с габброидами (Качканарский плутон на Урале, Бушвельд в ЮАР, и др.) и также приуроченных к зеленокаменным поясам [200, данная работа]. Примером может служить базальтовая магма, месторождениями им. XV-летия Октября и им. проф. Баумана, обогащенная железом железистых кварцитов вплоть до промышленных концентраций.

Уникальны ЖКФРД и в научном отношении. Их уникальность в следующем.

1. Содержащееся в них железо является важнейшим индикатором минерало- и пороодообразования, что, если принять во внимание их планетарное распространение, делает их ключевым объектом в расшифровке самых важнейших аспектов докембрийского литогенеза и как следствие – факторов глобальной эволюции верхних оболочек Земли.

2. Благодаря особенностям своего геологического выражения (громадным размерам, устойчивости к наложенным процессам, и т.д.) ЖКФРД сохранились в реконструируемом виде, начиная с 3,8-3,6 млрд лет, и тем самым их реконструкция открывает путь к корректному восстановлению истоков геологических процессов на Земле – осадкообразованию, химизму атмосферы и гидросферы, и т.д.

3. Особенности своего размещения и устойчивости к изменениям эти формации приобрели исключительно важное маркирующее значение в стратификации геологических образований раннего докембрия.

4. Железистые кварциты остаются на сегодня единственными, реконструкцией метаморфизма которых устанавливается подвижность кислорода в геологических процессах и тем самым открывается, в частности, путь к пониманию появления кислорода в атмосфере и происхождения жизни на Земле; соответственно от реконструкции природы и условий образования железисто-кремнистых формаций во многом зависят наши представления о наиболее вероятном времени появления кислорода в атмосфере и взаимосвязанного с ним временем зарождения жизни на Земле, природе углеродистого вещества осадочно-метаморфических толщ архея-протерозоя.

5. В железистых кварцитах в соизмеримых планетарных количествах пространственно совмещены минералы-антагонисты: с одной стороны кварц, с другой – магнетит и менее широко распространенный гематит.

6. Кварц, содержащийся в железистых кварцитах (45-60 объемн.%), своей элементной геохимией не влияет на элементную геохимию рудных минералов железа, максимально облегчая восстановление их дометаморфической и первичной природы.

7. На текущий момент железисто-кремнистые формации остаются единственными в раннем докембрии, поддающимися корректной реконструкции природы и условий образования, и как следствие – определяющими основные черты эволюции осадочного рудо- и петрогенеза (Fe, Al, Mn, U, Au, SiO₂, карбонаты, и др.), химизма атмосферы и гидросферы, и т.д.

8. Выполненной реконструкцией, ее корректностью высвечивается основополагающая роль логики познания (диалектической логики) в геологическом знании, что только самое строгое и последовательное следование законам этой науки ведет к знанию. Прежде всего, это относится к геологии раннего докембрия. Именно такой подход породил ряд принципиально новых реконструкционных идей, которые приобрели важное геологическое значение не только для докембрия, но и фанерозоя.

К изучению железисто-кремнистых формаций раннего докембрия автор приступил в 1962 г. и с перерывами продолжает работу до настоящего времени. Так сложилось, что изучение этих формаций автор начал с раннепротерозойской железисто-кремнистой формации Кривого Рога (Криворожский железорудный бассейн, УЩ) – самого представительного объекта в пределах Евро-Азиатского континента, простого полиритмичного строения с породами самой низкой степени метаморфизма, с минимумом деструктивной тектоники, хорошо вскрытого горными выработками и как следствие – самого информативного объекта. Затем в исследования были вовлечены более сложные формации – Курской провинции (КМА, ВКМ), Приимандровского и Костомукшского железорудных районов (БЩ), Верхнеомолонского месторождения (Омолонский кристаллический массив). Такая последовательность изучения оказалась наиболее эффективной. Именно она позволила избежать многих ошибок, которые преследовали и преследуют специалистов, начинавших работать в более сложных геологических условиях (в районах с проявлением активной деструктивной тектоники и высокой степенью метаморфизма). Важным положительным моментом в работе оказалось сочетание элементарно-геохимического подхода с петрографическими и геологическими методами. Сопоставление результатов, полученных всеми этими методами, позволило с одной стороны понять ограниченные возможности в расшифровке природы железисто-кремнистых формаций петрографических и геологических методов, с другой – «увидеть» перспективность решения этой задачи в сфере количественной элементной геохимии. По мере исследований все более очевидными становились неприменимость антиисторического принципа актуализма к реконструкции осадочного докембрия и то, что руководствоваться в этой работе следует законами логики познания (диалектической логики). Только самое строгое и последовательное соблюдение этого условия может привести к искомому результату.

В конечном счете исследования в этом направлении завершились полной корректной реконструкцией дометаморфической и первичной природы рудного и нерудного вещества железисто-кремнистых формаций раннего докембрия, механизма их слоистого сложения и условий образования, что позволило, опираясь на всю совокупность полученной информации, перейти к восстановлению основных черт химизма древней атмосферы, ее эволюции и эволюции осадкообразования в истории Земли, наиболее вероятного времени появления свободного кислорода в атмосфере и жизни на Земле, и т.д. В решении этих задач определяющую роль играла количественная элементная геохимия. Именно этим объясняется существенно геохимическое содержание книги.

В том, что такая работа состоялась, заслуга прежде всего чл.-корр. АН СССР А.И.Тугаринова, который в 1961 г. привлек автора к исследованиям по актуальным научным и прикладным проблемам геологии и геохимии раннего докембрия, создал и поддерживал творческую атмосферу в институте ГЕОХИ АН СССР на протяжении многих лет сотрудничества (1962-1977 гг.). В институте Геохимии выполнена и большая часть анализов (аналитики Е.Н.Безрогова, Г.М.Колесов, Е.Н.Савинова, О.П.Соборнов, В.И.Щербаков). Геохронологические исследования проводились в содружестве с Е.В.Бибиковой, Т.В.Грачевой и В.А.Макаровым, геохимии стабильных изотопов – с Ю.А.Борщевским и др. Кроме того, часть анализов на редкие земли, а также на As, Sb, Bi и ряд других элементов выполнена в ВИМСе Мингео СССР/ФГУП ВИМС (аналитики Н.С.Вахонин, Н.М.Евстраткина, С.П.Пурусова, С.П.Титова, В.В.Туманов, Л.А.Урусова) и ПГО «Невскгеология» (г. Ленинград).

Настоящая работа была бы невозможна без благожелательного отношения и поддержки со стороны руководящих работников и геологов производственных организаций МЧМ, Мингео СССР, и Мингео УССР (трест «Кривбассгеология») – Е.И.Малютина, А.А.Питаде, В.Ю.Фоменко, А.С.Журавлева, Ю.Л.Грица, И.Ф.Мельникова, Е.И.Мошкова, А.Ф.Хрушко, Н.Н.Голубева, и многих других.

Автор выражает глубокую благодарность коллегам по институту ГЕОХИ РАН и институту ФГУП ВИМС, кафедре Полезных ископаемых МГУ им. М.В.Ломоносова (В.В.Авдонино) за участие и помощь в выполнении работы и за деловое обсуждение результатов исследований. На заключительном этапе издание монографии поддержано генеральным директором ФГУП ВИМС Г.А.Машковцевым и заместителем генерального директора ФГУП ВИМС по научной работе И.Г.Печенкиным, и в кратчайшие сроки осуществлено РИС ВИМС, руководимого Н.Г.Беляевской.

Во всем мире по ЖКФРД опубликована огромная литература и возможностью с нею ознакомиться автор во многом обязан коллективу Библиотеки института ВИМС, руководимого Н.А.Серпер.

Ниже автор считает своим долгом назвать тех геологов, которые в разное время были его учителями или общении с которыми помогли автору сформировать свое мировоззрение: С.Д.Четверикова, Р.М.Яшину, И.В.Белькова, И.Д.Батиеву, В.Г.Круглову, Д.И.Фри-Хара, Г.С.Момджи, И.Ф.Романовича, С.Ф.Карпенко, Ю.И.Сидорова, В.П.Волкова, С.В.Головню, Викт.Л.Барсукова, В.А.Тенякова, Э.Н.Елисеева, Р.П.Рафальского.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЖЕЛЕЗОРУДНЫХ СЕРИЙ РАННЕГО ДОКЕМБРИЯ

Изучение железисто-кремнистых формаций проводилось в пяти железорудных районах – Криворожском (Украина), Оскольском (Белгородская обл.) Костомукшском (Карелия), Приимандровском (Мурманская обл.) и Южно-Омолонском (Магаданская обл.), расположенных на двух щитах (Украинском и Балтийском) и двух кристаллических массивах (Воронежском и Омолонском), рис. 1.1. Изучавшиеся в этих районах железорудные серии принадлежат двум возрастным эпохам – позднему архею (Гимольская, Оленегорская, Верхнеомолонская) и раннему протерозою (Криворожская, Курская).

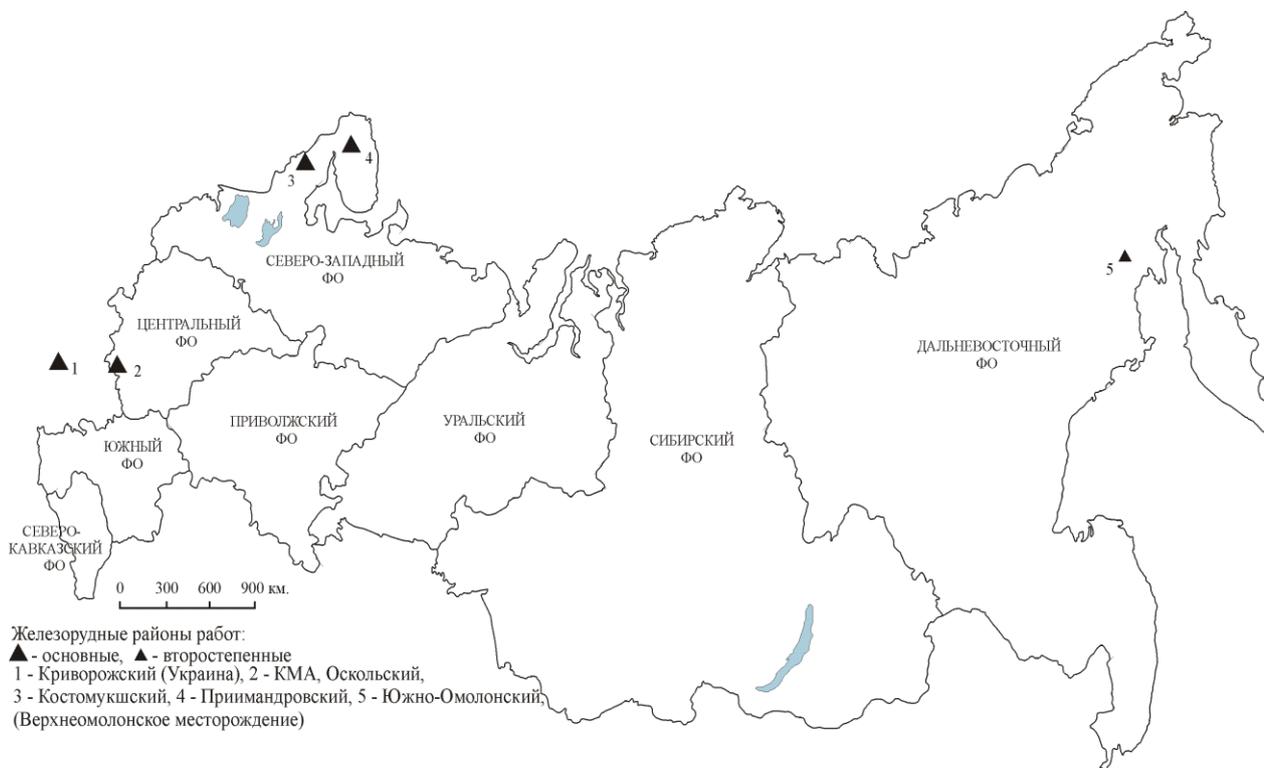


Рис. 1.1. Районы работ

Криворожский железорудный район

Криворожский железорудный район (бассейн) расположен на территории Среднего Приднепровья в центральной части Украинского щита. Структурно приурочен к одному из трех сближенных межрегиональных прогибов раннепротерозойского заложения, трассируемых цепью субмеридиональных глубинных разломов, – Кременчугско-Криворожско-Херсонскому. Длина прогиба 300-400 км, ширина до 30-50 км [15]. Главная железорудная структура района – Криворожская структурно-формационная зона, протянувшаяся в субмеридиональном направлении на расстояние около 100 км от г. Никола-Козельска на юге до г. Желтые Воды на севере (рис. 1.2). Ширина зоны от первых сотен метров на участках южного и северного выклиниваний до 5-7 км в ее центральной части – Центральном Криворожье.

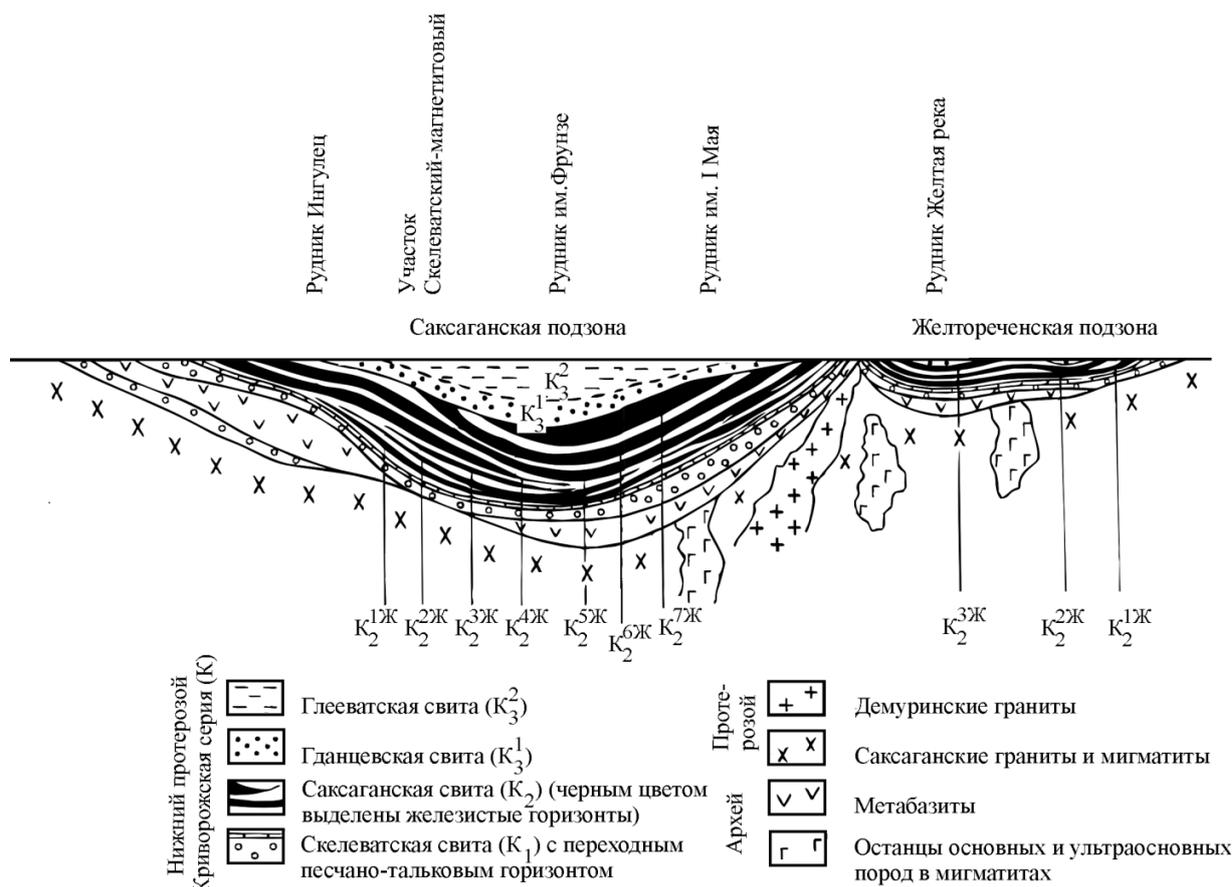


Рис. 1.2. Тектоническая схема Криворожской структурно-формационной зоны по Я.Н.Белевцеву и С.А.Скуридину [17]

Фундаментом зоны служат архейские породы, среди которых преобладают метабазиты (>3,0 млрд лет [230]), Саксаганские плагиограниты (3,0 млрд лет [230]), мигматиты (~2,8 млрд лет [229]); в меньшей степени распространены гнейсы и

кристаллические сланцы. На эродированной метаморфизованной коре выветривания перечисленных выше пород с угловым несогласием залегают метаморфизованные породы Криворожской железорудной серии раннепротерозойского возраста (К; 2,6-2,0 млрд лет [64, 229, и др.]); мощность серии более 5,0 тыс. м. Железные руды района впервые описаны В.Зуевым в 1781 г., промышленная отработка руд датируется 1875 г. [256, с. 211-251].

Породы Криворожской серии (К) стратифицируют на четыре свиты: нижнюю, скелеватскую, K_1 , среднюю/железорудную, саксаганскую, K_2 , и две верхних – гданцевскую, K_3^1 и глееватскую, K_3^2 .

Нижняя свита мощностью 50-250 м (до 500 м) в основании сложена полимиктовыми конгломератами, выше – олигомиктовыми кварцевыми конгломератами и гравелитами, в том числе с сульфидно-слюдистым цементом, песчаниками, кварцитами и менее распространенными слюдистыми сланцами, в верхней части – филлитами и слюдистыми сланцами. К нижней свите следует, вероятно, присоединить породы вышележащего талькового горизонта, среди которых наряду с карбонатно-тальковыми и актинолитово-тальковыми сланцами распространены известково-магнезиальные и магнезиальные карбонаты, но еще нет характерных для железорудной свиты кварцитовых слоев. Стратиграфически выше залегает полиритмично построенная толща железисто-кремнистых пород, выделяемая в среднюю, железорудную свиту (железисто-кремнистая формация). Все многообразие слагающих ее пород можно свести к следующим типам: 1) железистым кварцитам – тонкослоистым породам, состоящим из чередования рудных (магнетитовых, гематит/мартит-магнетитовых, реже гематитовых, сидерит-сидероплезитовых и смешанного состава), кварцитовых и силикатных (хлоритовых, куммингтонитовых, роговообманковых и др.) слоев в варьирующем соотношении 30-кварцитовыми – 20-40% и силикатными (см. выше) – 60-80% слоями, 3) более редким сланце-кварцитам с обратным соотношением слоев и 4) породам промежуточного состава и сложения – малорудным сланце-кварцитам. Железистые кварциты с одной стороны, и кварцито-сланцы – с другой группируются в горизонты, соответственно железистые и силикатные (сланцевые); в разрезах между собой они обычно связаны через породы промежуточного состава и сложения – малорудные сланце-кварциты. Количество выделяемых горизонтов изменяется от одного-двух на участках южного и северного выклинивания свиты до семи рудных и семи силикатных в Центральной части зоны (Центральном Криворожье). Мощность отдельных горизонтов варьирует от первых десятков метров до первых сотен метров, суммарная мощность свиты в Центральном Криворожье достигает 800-1200 м (см. рис. 1.2)

Стратиграфически выше, на размытой поверхности пород железорудной свиты, с угловым несогласием залегают породы двух верхних свит Криворожской серии. Нижняя, гданцевская свита K_3^1 , слагается главным образом песчаниками и хлоритовыми сланцами, локально в ней распространены полимиктовые конгломераты и бедные сидеритовые и магнетитовые руды, но без кварцитовых слоев. Мощность свиты до 850 м. Завершают разрез Криворожской серии породы глееватской свиты K_3^2 . В этой свите наряду с песчаниками и сланцами широко распространены выдержанные и мощные толщи метаморфизованных известняков, в меньшей степени – доломитов и углеродистых сланцев с содержанием свободного углерода до 15%, иногда более. Мощность свиты до 3500 м.

После осадконакопления породы Криворожской серии подверглись воздыманию, метаморфизму, складкообразованию, деструктивной тектонике и последовавшими выветриванием и эрозией. Наилучшим образом сохранилась центральная часть зоны – участок Город (Кривой Рог), месторождения Новокриворожское, Б.Глееватка (рудник им. Фрунзе) и др. В этой части доминируют породы самой низкой степени метаморфизма – не выше фации зеленых сланцев, и именно здесь сохранились практически (сидерит магнезиальный) – месторождение Новокриворожское; к югу и северу степень метаморфизма увеличивается и в северной части зоны приближается к амфиболитовой фации (Анновский участок, Желтореченская синклиналь). В структурном отношении метаморфические породы, слагающие серию, образуют протяженную и узкую синклинорную структуру, осложненную системой продольных и поперечных разломов – Криворожскую структурно-формационную зону (Криворожский зеленокаменный пояс). В центральной части она состоит из крупных синклинальных и антиклинальных складок (Основная, Криворожская, синклиналь, Саксаганская и Тарапако-Лихмановская антиклинали, и др.), полого погружающихся к северу до предполагаемых глубин порядка 5-6 км в районе рудника им. Ленина. С последующим воздыманием территории связано замыкание структур зоны и ее продолжение на северном выклинивании уже в виде сжатой одиночной Желтореченской синклинали. Аналогичным образом выклинивание зоны в южном направлении сопровождается сужением зоны до срезанной надвигом Лихмановской синклинали [256].

Породы фундамента и Криворожской серии изучались в разрезах с использованием главным образом керн структурных скважин (5294, 6600, 8012, 8017, 8053, 8615, 8655, следующие разрезы (с юга на север): рудник Ингулец, уч. Скелеватский-магнетитовый рудник им Фрунзе, (рудник им. 1 Мая), рудник Желтая Река и один разрез за пределами

собственно Криворожского района в одной из западных аномальных полос – уч. Зеленовский (его слагающие породы характеризуются наиболее высокой степенью метаморфизма, о чем свидетельствует ассоциация диопсида с роговой обманкой). Просмотр керн сопровождался отбором образцов и сплошным опробованием пород; в основу последнего был положен метод частого отбора штуфов массой 100-500 г с последующим объединением в однородные по составу пробы массой 1,5-7,5 кг. В лабораторных условиях пробы дробились, истирались, и их аликвоты использовались для проведения различных видов анализов.

Полевые работы проводились периодически с 1962 по 1984 гг.

Курская магнитная аномалия

В Курской магнитной аномалии (КМА – Курская, Курско-Белгородская железорудная провинция) исследования проводились на Стойленском месторождении – одном из семи сближенных однотипных суперкрупных объектов Старооскольского рудного узла Оскольского железорудного района (Белгородская обл. РФ). Другие месторождения узла: Коробковское, Лебединское, Стойло-Лебединское, Приоскольское, Салтыковское и Осколецкое. В геологическом отношении перечисленные месторождения приурочены к южному замыканию Тим-Ястребовской грабен-синклинали – погребенной структуре Орловско-Оскольской структурно-формационной зоны мегасинклиория КМА, занимающей большую часть Воронежского кристаллического массива (ВКМ) [112]. Фундаментом зоны и месторождений узла служит комплекс архейских пород Обоянской и Михайловской серий – различные по составу гнейсы, метабазиты, мигматиты по гнейсам и метабазитам, кварцевые порфиры, кристаллические сланцы и др., а также разновозрастные древние граниты (в Михайловско-Белгородской, Курско-Бесединской и т.д. рудоносных зонах среди сланцев и гнейсов серии содержатся магнетитсодержащие сланцы, а также слои малорудных и железистых кварцитов мощностью до 40 м). На метаморфизованной коре выветривания перечисленных выше пород залегают метаморфизованные породы Курской железорудной серии раннепротерозойского возраста (2,6-2,3 млрд лет) [228 и др.], являющейся возрастным, стратиграфическим и вещественным аналогом Криворожской железорудной серии Украинского щита. Мощность Курской серии в пределах Белгородского района достигает 2000 м, на Стойленском месторождении – 750-850 м. На этом месторождении породы серии представлены обеими выделяемыми в ней свитами – нижней стойленской, K_1 , (PR_1St) и верхней – железорудной коробковской, K_2 , (PR_1K_1). В нижней свите, в ее нижней более

мощной части, преобладают кварцевые песчаники и кварциты с прослоями олигомиктовых кварцевых гравелитов (в том числе с сульфидно-слюдистым цементом), в значительно меньшей степени распространены аркозовые песчаники, кварцево-слюдистые сланцы и полимиктовые конгломераты. Верхняя часть свиты слагается слюдистыми и углеродистыми слюдистыми сланцами, алевролитами, кварцитами. Мощность нижней свиты до 350 м. Вверх по разрезу породы этой свиты без видимого несогласия сменяются толщей пород железорудной свиты. На Стойленском месторождении она состоит из четырех последовательно чередующихся горизонтов – двух железистых и двух силикатных общей мощностью 300-500 м. Железистые горизонты слагаются преимущественно железистыми кварцитами, занимающими по объему 50-70 % свиты, силикатные – кварцито-сланцами и более редкими сланце-кварцитами. Разрез завершают метаморфические породы Оскольской серии, залегающие на породах Курской серии с размывом и угловым несогласием. В составе серии преобладают различные по составу сланцы – гранато-биотитовые, углеродисто-слюдистые и др. Мощность Оскольской серии на Стойленском месторождении незначительна. Породы обеих серий метаморфизованы в условиях зеленосланцевой и эпидот-амфиболитовой фаций.

Стойленское месторождение характеризуется в целом сложноскладчатым строением (рис. 1.3). Железистые кварциты месторождения участвуют в образовании синклинальных складок III порядка юго-восточного замыкания Тим-Ястребовской синклинорной структуры. В свою очередь складчатые структуры ограничены и осложнены дизъюнктивными нарушениями северо-западного, субмеридионального и северо-восточного направлений [83, 112].

Сводный разрез железорудной свиты Курской серии на Стойленском месторождении составлен с использованием керна структурных скважин (655, 665, 666, описаны выше).

Фрагментарные исследования выполнялись также на других месторождениях КМА – Михайловском (Курская обл.), южном продолжении Гостищевского месторождения (Игуменский участок) и Висловском участке (Белгородская обл.), Воронецком участке (Орловская обл.).

Полевые работы проводились в 1967 и 1986 гг.

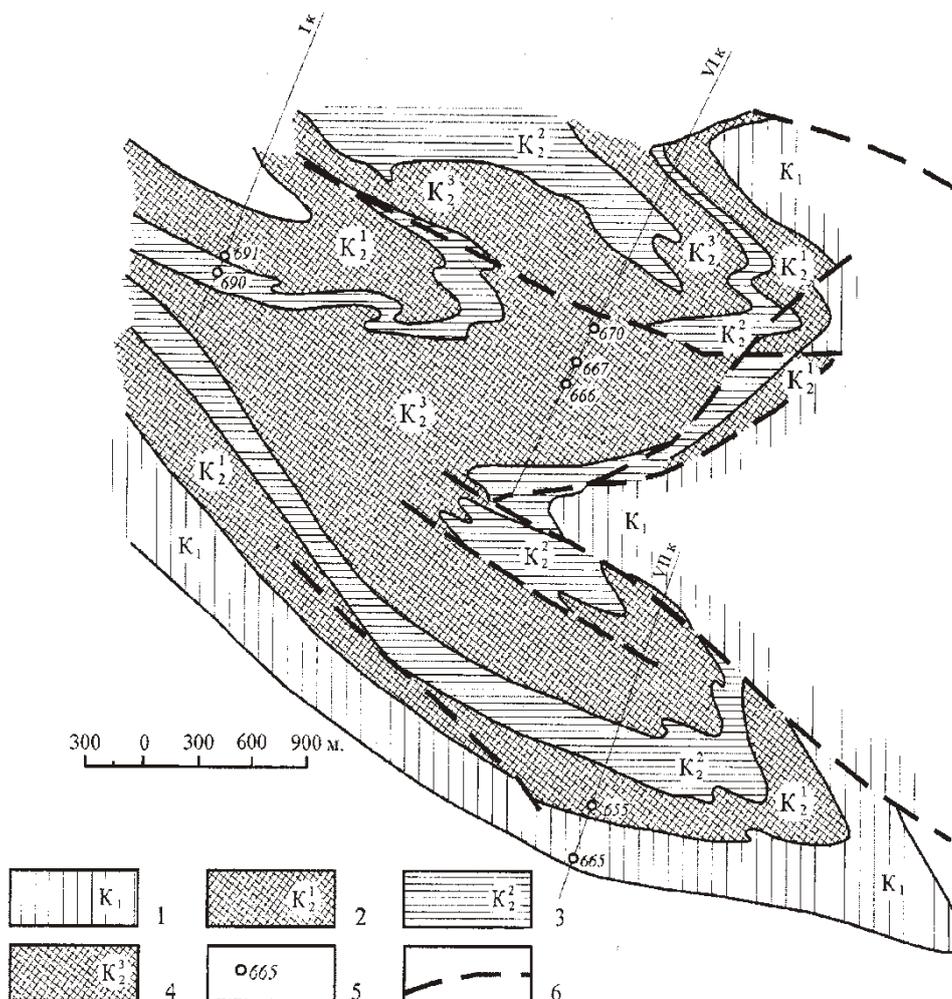


Рис. 1.3. Схематическая геологическая карта Стойленского месторождения по Н.И.Голивкину [83].

1 – метаконгломераты, метапесчаники, кварциты и сланцы нижней (стойленской) свиты Курской серии; 2 – железистые кварциты нижнего горизонта средней (коробковской) свиты Курской серии; 3 – кварцито-сланцы среднего горизонта средней свиты Курской серии; 4 – железистые кварциты верхнего горизонта средней свиты Курской серии; 5 – скважины структурного бурения и их номера; 6 – разрывные нарушения

Костомукшский железорудный район

В Костомукшском железорудном районе (см. рис. 3.1) исследования проводились на Костомукшском месторождении и, в меньшей степени – на Корпангском месторождении и сопредельных аномалиях – Западные отвалы, Кондокской и др., а также по периферии района (граниты). Географически район расположен на северо-западе Карелии южнее оз.Куйто (в нескольких десятках километров от Государственной границы РФ с Финляндией), а в геологическом отношении он является северо-западным окончанием Западно-Карельской структурно-формационной зоны [84, 241]. Соответственно различают фундамент, сложенный гнейсами, мигматитами, гранито-гнейсами и редкими амфиболитами, и бельэтаж,

объединяющий породы двух серий – нижней, Контоксской, и верхней, Гимольской; от пород фундамента они отличаются стилем тектонического развития новой подвижной зоны (зеленокаменного пояса) и сопутствующим петрогенезом, характерная особенность которого – образование продуктивных толщ железисто-кремнистых формаций. Абсолютный возраст первой серии не установлен, второй (верхняя возрастная граница) – поздний архей [62]. Позднее архейский возраст пород Гимольской серии без ссылки на работу [62], на значительно менее представительном материале был подтвержден С.А.Сергеевым и др. [195]. В структурно-формационной зоне породы двух последних серий сохранились в синклинальных структурах. Самая крупная из них – Костомукшская, в одноименном районе занимает центральное положение (рис. 1.4.). Это узкая дугообразно изогнутая однокрылая (?) складка, обращенная выпуклой частью на юго-запад; длина зоны около 15 км. Она слагается породами Гимольской серии – кварц-биотитовыми сланцами, углеродистыми сланцами, различными по составу кварцито-сланцами и сланце-кварцитами, и железистыми кварцитами. Из них на железисто-кремнистую формацию приходится от 100-150 м на флангах до 1500-1800 м в зоне изгиба, выделяемой в Центральный участок. Костомукшское месторождение занимает именно эту часть одноименной структуры. Субпослойносекущей дайкой кварцевых плагиопорфиров (геллефлинтов) породы железисто-кремнистой формации разделены на две части: нижнюю – Основную рудную залежь, и верхнюю – Надрудную толщу/залежь или Толщу/Залежь переслаивания; падение пород преимущественно восточное – северо-восточное под углами 50-80°. Основная рудная залежь представляет собой пластовое тело железистых кварцитов с редкими прослоями силикатных пород; длина тела более 10 км, мощность в зоне изгиба структуры до 300-350 м. Надрудная толща состоит из нескольких десятков мелких-средних пластовых тел железистых кварцитов и разделяющих их силикатных пород (кварцито-сланцев); мощность рудных тел от нескольких метров до 50-80 м и протяженность сотни метров – 3-5 км и более. Мощность толщи от десятков метров на флангах до 700-900 м на участке уже упомянутого изгиба структуры Костомукшского месторождения.

Территорию Костомукшского района к западу от одноименной структуры занимают породы нижележащей Контоксской серии. Входящие в ее состав железистые кварциты и магнетит-амфиболовые сланцы вместе с вмещающими их кварц-биотитовыми сланцами и другими породами трассируются цепью магнитных возмущений и выделяются в Западную полосу аномалий. Они располагаются в крыльях мелких-средних синклинальных складок, налегающих на разнообразные породы фундамента; мощность пород собственно железисто-кремнистой формации до 250-350 м

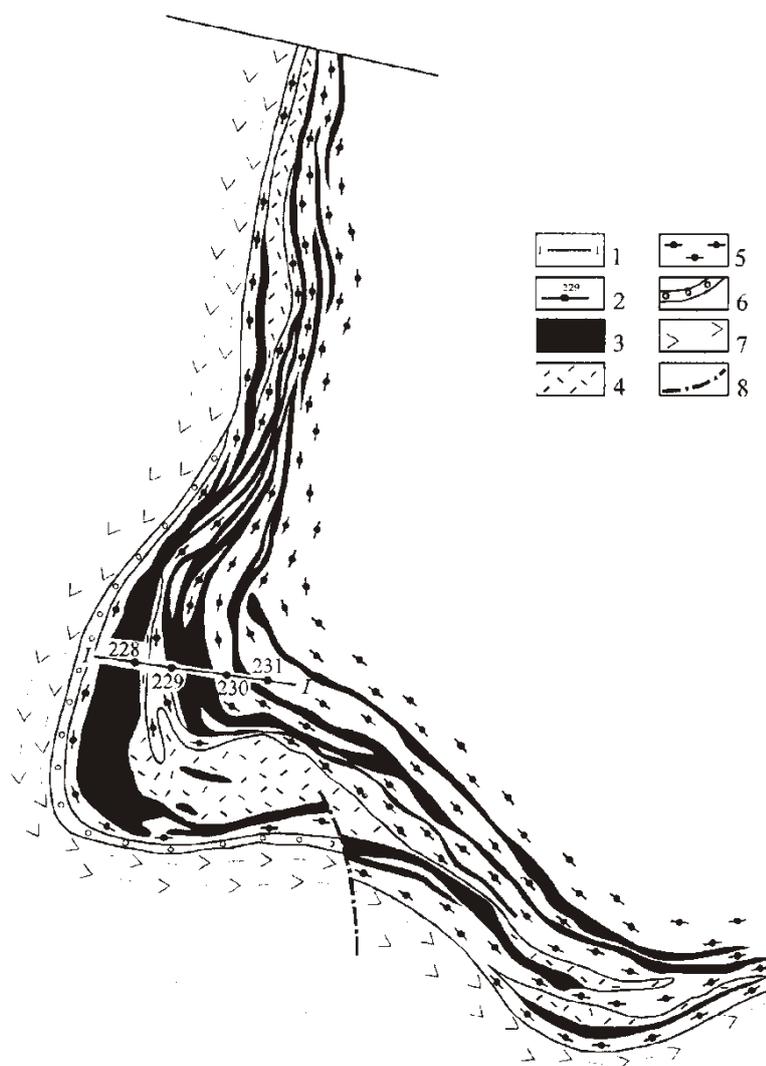


Рис. 1.4. Схематическая геологическая карта Костомукшского месторождения по материалам Костомукшской ГРП, Ю.И.Лазарева [137] и др.

1 – профиль структурных скважин (№ 23); 2 – скважины и их номера; 3 – железистые кварциты; 4 – кварцевые плагиопорфиры (геллефлинты); 5 – сланцы и кварцито-сланцы кварц-биотитовые, кварц-куммингтонитовые и др.; 6 – конгломераты (?), слюдястые сланцы; 7 – кварц-амфиболовые и амфиболовые кристаллические сланцы; 8 – разрывные нарушения

Изучение пород Гимольской серии проводилось на Костомукшском месторождении в кернах скважин 23 профиля (скв. 228, 229, 230, 231, 307 и др., см. рис. 1.4), расположенного непосредственно к северу от дугообразного изгиба, в обнажениях действующего карьера (Центральная и Южная ямы) и в дополнительном разрезе на среднем по размерам Корпангском месторождении (скв. 312), разведанном на северном продолжении Костомукшской структуры. В Западной полосе аномалий за основу был взят разрез в пределах аномалии Западные отвалы (скв. 9-Б, 10-Б и 15-Б); по существу он является несколько смещенным к северу западным продолжением 23 профиля Центрального участка Костомукшского месторождения. Опробование пород и методика лабораторной подготовки проб описаны выше.

Полевые работы проводились в 1974, 1975, 1985 и 1986 гг.

Приимандровский железорудный район

В Приимандровском железорудном районе исследования проводились на месторождениях им. проф.Баумана, ХУ-летия Октября, Оленегорском и Кировогорском (рис. замыкания оз.Имандра, а в геологическом отношении приурочен к приподнятому Приимандровскрму гнейсовому блоку в Печенгско-Варзугской синклинойной зоне северо-западного простирания [219].

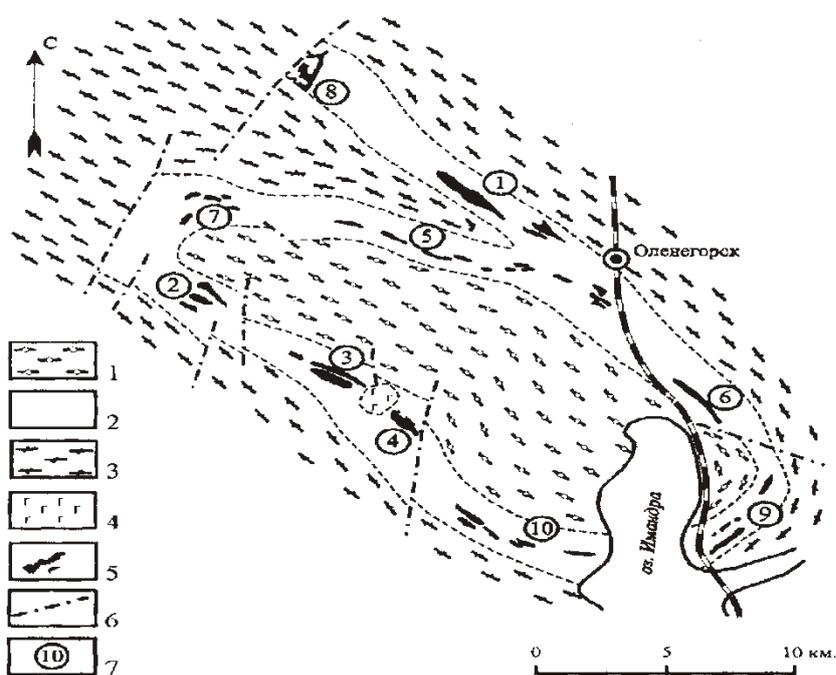


Рис. 1.5. Схематическая геологическая карта Приимандровского железорудного района по материалам ПГО «Севзапгеология».

1 – гранито-гнейсы, гнейсы купольной структуры; 2 – амфиболито-гнейсовая толща с линзами железистых кварцитов; 3 – гранит-мигматитовая и амфиболито-гнейсовая толща обрамления купольной структуры; 4 – габбро; 5 – линзы железистых кварцитов; 6 – разрывные нарушения; 7 – месторождения: 1 – Оленегорское, 2 – Кировогорское. 3 – им. XV-летия Октября (Октябрьское), 4 – им. проф. Баумана, 5 – Южно-Кахозерское, 6 – Комсомольское, 7 – Куркенпахк, 8 – Айвар, 9 – Печегубское, 10 – Железная Варака

Реликты залегающей в этом блоке железисто-кремнистой формации сохранились в крыльях синклинальных складок более высокого порядка с образованием двух зон северо-западного простирания: Северо-восточной с месторождениями Оленегорским, Комсомольским и др. и Юго-западной с месторождениями им. проф. Баумана, ХУ-летия Октября и Кировогорским и др. (рис. 1.5, 1. 6).

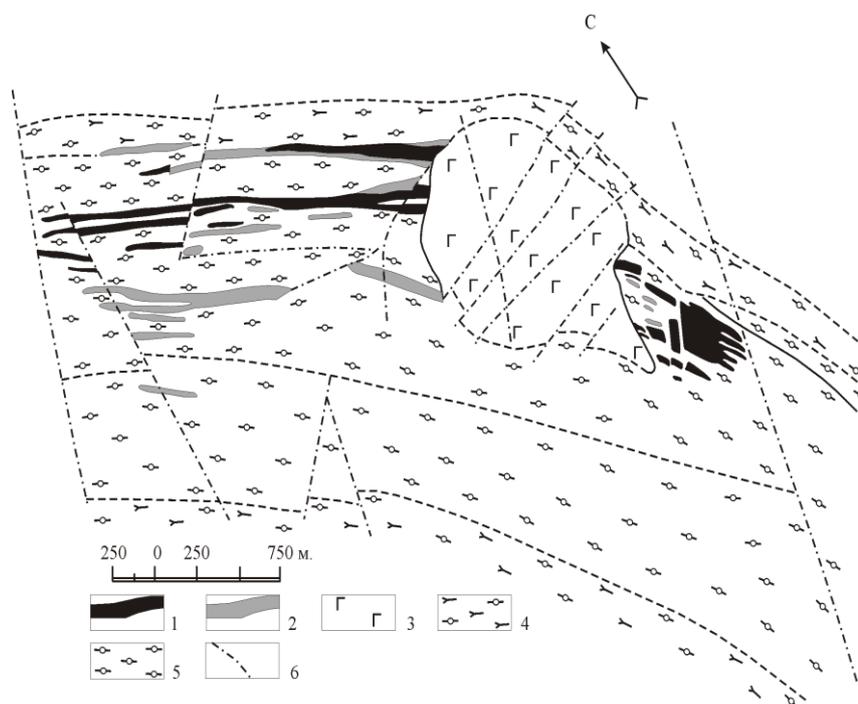


Рис. 1.6. Схематическая геологическая карта месторождений им. XV-летия Октября и им. проф. Баумана по материалам Мурманской ГРЭ.

1 – железистые кварциты Оленегорской серии; 2- малорудные кварциты той же серии; 3 – интрузивное габбро; 4 – амфиболито-гнейсовая толща, вмещающая железистые кварциты и кварцито-сланцы; 5 – гранито-гнейсы подстилающей толщи; 6 – разрывные нарушения

Протяженность этих зон от Сымб-озера на юге до урочища Свинцовых тундр на северо-западе около 40-50 км. От некогда здесь существовавшего зеленокаменного пояса в этой его части сохранились лишь реликты толщ железистых кварцитов и еще меньшие реликты сопряженных с ними кварцито-сланцев (роговообманковых, диопсидовых, редко – куммингтонитовых). Подстилавшие их кластогенные породы и перекрывавшие кластогенно-хемогенные породы полностью переработаны в гнейсы, мигматиты, гранито-гнейсы (замещение гнейсами пород железисто-кремнистой формации можно наглядно наблюдать, например, в лежащем боку Оленегорского месторождения, карьер). От подстилающих гнейсов гибридной Кольской «серии» породы железисто-кремнистой формации обычно отделяются региональными разломами и залегающими в них метабазами, дайками основных и кислых пород. И стратиграфически они должны быть отделены от гнейсов Кольской «серии» и выделены в самостоятельную Оленегорскую серию, как теперь установлено, позднеархейского возраста (2,8-2,75 млрд лет) [14]. К настоящему времени от пород этой серии в Приимандровском районе сохранились лишь разрозненные фрагменты горизонтов железистых кварцитов и кварцито-сланцев и предполагаемые единичные находки пород нижней кластогенной свиты – кварцевых метапесчаников на месторождении им. XV-летия Октября (об их кластогенной природе свидетельствуют (?), в частности, данные по редкоземельным элементам – пониженная

против железистых кварцитов величина Eu/Eu^* отношения) и, вероятно, алюмосиликатные гнейсы, подстилающие породы железорудной свиты и содержащие в верхней части разреза на контакте с кварцито-сланцами до 15% кварцитовых слоев; мощность свиты не установлена, но, вероятно, составляла по крайней мере первые сотни метров. Породы железисто-кремнистой формации (месторождения Оленегорское, им. XV-летия Октября и др.) ограничены двумя горизонтами – нижним горизонтом кварцито-сланцев и сланце-кварцитов (реликтовая мощность горизонта десятки метров) и верхним горизонтом железистых кварцитов (мощность горизонта до 300 м), которые параллелизуются соответственно с силикатными и рудными/железистыми горизонтами Кривого Рога, КМА и др.; простирание рудных горизонтов преимущественно северо-западное до 3-4 км, падение на юго-восток под углами $50-80^{\circ}$ и реже – на северо-восток под теми же углами. Мощность серии значительно больше 500-700 м.

Породы Оленегорской серии метаморфизованы преимущественно в условиях амфиболитовой фации и только на отдельных участках – на ступень ниже; к последним относятся, например, редкие куммингтонит/грюнеритовые кварцито-сланцы и сланце-кварциты, известные на Оленегорском и им. XV-летия Октября месторождениях. Железистые кварциты вместе с вмещающими их породами представлены телами пластовой, линзовидной и реже – более сложной формы. Внутреннее строение рудных залежей складчатое, осложненное большим количеством дизъюнктивных нарушений с секущими дайками гранитов, в том числе переработанных в пегматиты, диабазов, иногда габбро-норитов; в частности, на Кировогорском месторождении количество дайковых пород в рудной массе геологи оценивают величиной порядка 10-15%. Кроме складчатых форм встречаются рудные тела моноклиналиного строения; последние более характерны для мелких, реже средних по размерам залежей.

Железистые кварциты и вмещающие их породы изучались в разрезах с использованием керн структурных скважин 47, 57, 79, 127, 129 (месторождения им. XV-летия Октября, им. проф. Баумана и др.), СП-1 (Оленегорское месторождение), а также в обнажениях карьеров Оленегорского и Кировогорского месторождений. Методика опробования описана выше.

Полевые работы в Приимандровском железорудном районе проводились периодически с 1968 по 1986 гг.

Южно-Омолонский железорудный район

В Южно-Омолонском железорудном районе исследования проводились на Верхнеомолонском месторождении (Магаданская обл.). Географически месторождение находится на северных склонах Охотско-Колымского водораздела (левобережье р.Ольдяни при ее впадении в Омолон) в 180 км от берегов Охотского моря, а в геологическом отношении вместе со Скарновым рудопроявлением трассирует западный фрагмент выделяемого автором субмеридионального Омолонского зеленокаменного пояса архейского возраста.

По М.Л.Гельману и А.П.Фадееву [81], Верхнеомолонское месторождение расположено в поле архейских гранитных мигматитов, образующих антиклинальную складку субмеридионального простираения с крутопадающими крыльями. В этом поле среди мигматитов наряду с железистыми кварцитами и массивными кварц-амфибол-магнетитовыми рудами распространены плагиогнейсы, амфиболиты, основные кристаллические сланцы и некоторые другие породы. По отношению к железистым кварцитам они рассматриваются в качестве пород фундамента. Упомянутые авторы предполагают, что именно за их счет метасоматическим путем образовались как слоистые, так и массивные железные руды: первые по мигматитам с унаследованием их полосчатых структур, вторые по амфиболитам и основным кристаллическим сланцам. В последующем мы покажем (разделы 3.3.1, 3.3.3), что железистые кварциты и массивные кварц-амфибол-магнетитовые руды Верхнеомолонского месторождения, как и аналогичные объекты других регионов Мира, являются метаморфизованными сидерито-силицитовыми хемогенными осадками. Это дает автору основание выделить в Ольдянинской полосе Верхнеомолонскую железисто-кремнистую формацию как реликтовый фрагмент гипотетической Верхнеомолонской осадочно-метаморфической железорудной серии, представленный пока лишь одними железистыми кварцитами и массивными кварц-амфибол-магнетитовыми рудами. Не исключено, что последующими геологоразведочными работами эта серия будет дополнена новыми членами.

В пределах Верхнеомолонского месторождения перечисленные разновидности железных руд слагают порядка 15-20 рудных тел линзовидной и пластообразной формы, группирующихся вместе с межрудными породами в крутопадающую на восток субмеридиональную зону протяженностью более 3,5 км и мощностью до 1000 м. Осевую часть зоны занимает главное рудное тело; длина его около 3,5 км, мощность – от десятков метров на участках выклинивания до 250 м в его центральной части. Образцы и штучные пробы массивных руд и плейчатых железистых кварцитов отбирались в канавах и развалах

на водоразделе ручьев Наледного и Магнетитового (массивная разновидность) и вдоль южного склона ручья Магнетитового (плойчатая разновидность), вмещающих пород – из редких коренных обнажений.

Полевые работы на месторождении проводились в 1980 г.

В работе использованы также образцы и пробы оксидно-гидроксидных железных руд, отобранные автором в карьерах Эльтиген-Ортельского (Крым) и Малкинского (Сев.Кавказ) месторождений мезозойского возраста и карбонатных пород фанерозоя Хубсугульского фосфоритоносного бассейна (МНР) и Подмосквовного бассейна, и др.

Главный объект исследований – железистые кварциты железисто-кремнистых формаций Украинского и Балтийского щитов, Воронежского и Омолонского кристаллических массивов двух возрастных эпох – позднего архея и раннего протерозоя. Вне зависимости от возраста, геологической позиции и т.п. это существенно тонкослоистые породы, состоящие из перемежающихся кварцитовых, рудных и силикатных слоев мощностью от долей миллиметра до 10-15 мм, редко до 25-35 мм и, как исключение – до 50-70 мм, в количественном соотношении 45-60 : 30-35 : 10-20 (в объемн.%). Кварцитовые слои слагаются кварцем или кварцем с примесью рудных минералов железа и силикатов, включая дисперсный гематит, придающий железистым кварцитам вишнево-красный оттенок. Рудные слои в зависимости от ступени (прогрессивная – регрессивная) и степени метаморфизма состоят из одного-двух, в редких случаях трех рудных минералов – магнетита и значительно менее распространенных сидероплезита-сидерита и гематита с примесью кварца и более редких силикатов. Силикатные слои также в зависимости от ступени (прогрессивная – регрессивная) и степени метаморфизма слагаются одним или несколькими силикатами: хлоритом, куммингтонитом/грюнеритом, роговой обманкой, реже – тальком, стильпномеланом, щелочными амфиболами, диопсидом/геденбергитом, гранатом; в железистых кварцитах района оз. Верхнего (Канадский щит) распространены такие низкотемпературные слоистые силикаты как гриналит и миннесотаит. Химический состав железистых кварцитов и сопряженных с ними малорудных сланце-кварцитов и кварцито-сланцев месторождений Украинского (УЩ) и Балтийского (БЩ) щитов и Воронежского кристаллического массива (ВКМ) приведен в табл. 1.1. По химическому составу железистые кварциты месторождений Украинского и Балтийского щитов и ВКМ аналогичны железистым кварцитам других регионов Мира [343, и др.] (исключение составляют только железистые кварциты существенно сидерит-кварцитового состава формаций Канадского щита – Айрон-Ривер и Кристалл-Фолз).

Таблица 1.1

Химический состав железистых кварцитов и сопряженных с ними малорудных сланце-кварцитов и кварцито-сланцев месторождений Украинского и Балтийского щитов и Воронежского кристаллического массива

Компоненты	Железистые кварциты		Малорудные сланце-кварциты ³	Сланце-кварциты ⁴
	PR ₁ ¹	AR ₃ ²		
SiO ₂	41,90	47,09	50,68	59,31
TiO ₂	0,012	0,037	0,11	0,28
Al ₂ O ₃	0,1	1,16	3,22	7,45
Fe ₂ O ₃	34,82	28,35	15,22	3,98
FeO	15,74	17,05	21,23	16,84
MnO	0,092	0,09	0,12	0,19
MgO	2,49	1,75	2,22	2,67
CaO	1,77	1,70	1,62	2,09
Na ₂ O	0,21	0,17	0,16	0,17
K ₂ O	0,08	0,47	1,56	2,85
CO ₂	1,85	1,03	1,02	1,06
P ₂ O ₅	0,137	0,131	0,18	0,102
S	0,01	0,134	0,32	0,56

1 – Месторождения Б.Глееватка, горизонт K₂^{2ж} (Центральное Криворожье, УЩ) и Стойленское (ВКМ). 2-4 – Месторождения Костомукшское, Корпанги и Зап.отвалы (Карелия), им. XV-летия Октября и им. проф. Баумана (Кольский –п-ов), БЩ

В железисто-кремнистых формациях раннего протерозоя (Криворожский железорудный район, железорудный район оз. Верхнего в США и др.) железистые кварциты характеризуются преимущественно пластообразной формой залежей, протяженностью в десятки-первые сотни километров и мощностью в десятки-первые сотни метров, четким и закономерным ритмичным строением, слоями, осложненными пологой мелкой складчатостью и умеренной локальной деструктивной тектоникой, широким распространением, наряду с магнетитом и более редким гематитом, железистых карбонатов вплоть до образования биминеральных гетерослоистых сидеритовых кварцитов (формации Айрон-Ривер и Кристалл-Фолз в р-не оз.Верхнего, США; Центральное Криворожье, пачка мощностью 0,5 м в кровле силикатного горизонта K₂^{3-4сл} Новокриворожского месторождения, и др), хлоритов, куммингтонита/грюнерита, гриналита и миннесотаита (железистые кварциты района оз.Верхнего, США) и др., постепенными нетектоническими переходами к взаимосвязанным с ними сланце-кварцитам и кварцито-сланцам, разреженной сетью региональных разломов и сопутствующих им даек основного и кислого состава [данная работа, 53 и др.].

По мере удревления меняется облик железисто-кремнистых формаций и входящих в их состав железистых кварцитов, что хорошо видно в сравнении с железистыми кварцитами позднеархейского возраста Балтийского щита (Костомукшский и Приимандровский железорудные районы) и других регионов Мира. Форма залежей

железистых кварцитов приобретает линзовидный неправильный характер; протяженность залежей сокращается до первых километров – десятка километров и только в редких случаях составляет десятки километров и больше. Интенсивная деструктивная тектоника сопровождается внедрением даек кислого и основного состава, гнейсификацией и мигматизацией пород формации, включая железистые кварциты. Все чаще и чаще утрачивается четкость и строгость слоистого сложения железистых кварцитов вплоть до образования массивных кварц-магнетитовых, кварц-амфибол-магнетитовых массивных руд. Литологические контакты с вмещающими породами уступают место тектоническим, за редким исключением исчезают или становятся экзотикой железистые карбонаты, дисперсный гематит, сокращается количество хлоритов, куммингтонита/грюнерита, и минеральный состав железистых кварцитов определяется преимущественно магнетитом, магнетитом и мартитом, роговыми обманками (сине-зелеными, зелеными) и диопсидом/геденбергитом.

Исторически в работах по проблеме генезиса железисто-кремнистых формаций внимание геологов было сосредоточено на изучении железистых кварцитов и слагающих их рудных минералов, а силикатам и силикатным породам была отведена роль малоинформативных второстепенных компонентов. Исследования показали, что и сланце-кварциты и кварцито-сланцы играют важную реконструкционную роль, в частности, в реконструкции фациального профиля пород железисто-кремнистой формации, места железистых кварцитов на этом профиле, источника рудного и нерудного вещества пород формации, и др. Поэтому наряду с железистыми кварцитами мы изучали и анализировали эти породы на один и тот же комплекс элементов с той разницей, что материалом анализов служили главным образом составные пробы. В наиболее хорошо сохранившихся зеленокаменных поясах разрезы железисто-кремнистых формаций начинаются именно кварцито-сланцами, которые затем через породы промежуточного состава сменяются железистыми кварцитами, и в этой последовательности разрез повторяется до уровня денудации. В Центральном Криворожье железисто-кремнистая формация состоит из семи силикатных и семи железистых горизонтов соизмеримой мощности, а в направлении к южному и северному выклиниваниям количество горизонтов сокращается до двух-одного. Сланце-кварциты и кварцито-сланцы – грубослоистые породы, состоящие из чередования кварцитовых и силикатных (редко карбонатно-силикатных) слоев в соотношении (10-70) : (30-90); мощность отдельных слоев варьирует от первых миллиметров до 3,5-5,0 см, а в отдельных случаях достигает 15-25 см и более (горизонт K_2^{3-4} сл, месторождение Б.Глееватка, Центральное Криворожье). Кварцитовые слои слагаются кварцем или кварцем с примесью силикатов и более редких рудных минералов, силикатные – кварцем и

силикатами, сидероплезитом и силикатами (железисто-магнезиальные карбонаты характерны для кварцито-сланцев низкой степени метаморфизма Центрального Криворожья и др.), в небольших и переменных количествах может находиться магнетит.

По сравнению с железистыми кварцитами сланце-кварциты и кварцито-сланцы значительно более легко разрушаемые и изменяемые породы в геологических процессах. Вероятно, именно этим объясняется то, почему при движении в глубь геологической летописи от раннего протерозоя к позднему архею, т.е. с усилением деструктивной тектоники, метаморфизма и метасоматоза (общий случай), на фоне скачкообразного сокращения мощности и протяженности железисто-кремнистых формаций железистые кварциты количественно начинают резко преобладать над сланце-кварцитами и кварцито-сланцами (месторождения Приимандровского железорудного района и др.).

Кроме того, в целях разработки элементно-геохимических критериев разбровки природы рудного и нерудного вещества железисто-кремнистых формаций определение элементов-индикаторов проводилось в окисдно-гидроксидных осадочных железных рудах, металлоносных океанических осадках, различных по составу карбонатных породах (известняках, доломитах, сидероплезитах и сидеритах), углеродистых сланцах и некоторых других.

Железисто-кремнистые формации изучаются геологами более 150 лет. За это время ими предложены десятки гипотез их образования, однако ни одна из них не выдерживает испытания временем [24 и др.]. Причин тому много, главная – продолжающееся антиисторическое использование в реконструкциях древних объектов современных генетических эталонов, которое ведет не к восстановлению геологического прошлого, а его осовремениванию. Выход из создавшегося тупика требует, очевидно, принципиально иного подхода к обсуждаемой проблеме. Имея это в виду, настоящая работа как раз и ставит своей целью изложение нового подхода к решению проблемы генезиса железисто-кремнистых формаций раннего докембрия, в котором методологии (диалектической логике) отведена роль основы знания, а элементно-геохимическим методам – роль главного инструмента реконструкции их вещественной природы, механизма слоистого сложения и условий образования.

МЕТОДОЛОГИЯ КАК ОСНОВА, ФУНДАМЕНТ РЕКОНСТРУКЦИИ ПРИРОДЫ ЖЕЛЕЗИСТО-КРЕМНИСТЫХ ФОРМАЦИЙ РАННЕГО ДОКЕМБРИЯ

Первостепенная и важнейшая задача изучения железисто-кремнистых формаций раннего докембрия – расшифровка их генезиса. Исследования, ведущиеся в данном направлении, все еще носят хаотический характер, и достижение указанной цели в этом случае неизбежно превращается в длительный и неэффективный путь. Можно ли придать настоящим и планируемым исследованиям большую эффективность и, если да, то как это осуществить? Очевидно, нужна основа, на которой базировались бы исследования по проблеме и в последние десятилетия все больше и больше специалистов, работающих в области естественных наук, приходят к выводу, что такой основой знания вообще и по данной проблеме, в частности, является методология. Более того, практика изучения железисто-кремнистых формаций показывает, что вне методологии решение проблемы их генезиса вообще исключено. Что же в таком случае представляет собой методология? Почему она нужна при проведении научно-исследовательских работ по проблеме генезиса железисто-кремнистых (и не только железисто-кремнистых) формаций? Наконец, почему методология является фундаментом знания по обсуждаемой проблеме?

Под методологией автором понимается наука об интерпретации результатов наблюдений исследователя, представляющая собой не что иное как приложение диалектической логики к ведению научных исследований (в геологических работах под методологией обычно понимается что-то вроде совокупности применявшихся исследователем методик, что противоречит и самому смыслу термина «методология» как учению о методах). Чем вызвана необходимость соединения философии с геологией да еще в определенной субординации? (На самом деле речь идет не о соединении, поскольку геология и философия соединены с самого начала своего возникновения, а о том, чтобы это соединение реализовывалось на практике!) Дело в том, что, геологи, интерпретируя результаты своих исследований, не могут не считаться с общими законами природы, познанием которых занимается именно философия. С философией связана не только геология, а вообще все естественные науки. Именно естественные науки питают философию частными исследованиями закономерностей, господствующих в Природе, а философия, обобщая эту частную информацию, в свою очередь «возвращает» в геологию и другие естественные науки закономерности, общие для всей природы, и тем самым приобретает значение основы, фундамента знания.

Один из общих законов природы – закон непрерывного движения, развития, изменения материи. С действием этого закона связана очень важная проблема древних эталонов. Как

известно, человеческие знания носят не абсолютный, а относительный характер, поэтому основой знания становятся эталоны. Геологи пользуются эталонами двух типов – лабораторными и природными. Поскольку материя находится в состоянии непрерывного движения, из этого следует, что каждая геологическая эпоха должна обслуживаться природными эталонами своей эпохи. Древних природных эталонов нет, их надо создавать. Поскольку задача эта архитрудная с непредсказуемыми результатами, геологи предпочитают не дожидаться создания древних эталонов, а интерпретировать результаты своих исследований на основе современных эталонов, априори утверждая, что прошлое Земли мало чем отличалось от современной эпохи, аргументируя это утверждение всякого рода псеудофактами, якобы свидетельствующими о близком подобии древнего и современного. В их числе находки красный цвет древних предположительно осадочных пород и прочее. В результате с помощью такого рода псевдофактов эти специалисты необоснованно придвинули появление молекулярного кислорода в атмосфере Земли к 4,0 млрд лет, а железистые кварциты превратили в продукт метаморфизма гидроксидных осадков. Диаметрально противоположные выводы следовали из материалов элементно-геохимических исследований [23, 25 и др.]. Более того, удалось разработать элементно-геохимические критерии реконструкции природы железисто-кремнистых формаций, обладающие удивительными свойствами (см. раздел 3.3.). В их числе – независимость от геологического времени и, следовательно, возможность их применения к железным рудам любого абсолютного возраста. Стало ясно, что в основе дискуссионности по проблеме лежит методология – различие в философских позициях, занимаемых исследователями, в порочности использования геологами-докембристами современных эталонов, противоречащее историзму геологии как науки.

Основополагающая роль методологии в исследованиях по проблеме генезиса железисто-кремнистых формаций раннего докембрия выражается также в том, что именно она: 1) устанавливает неравноценность признаков явлений природы, 2) требует классификации признаков явлений природы и форм их связей на внешние (несущественные) и внутренние (существенные); в частности, к внешним признакам относятся форма и размеры тел, минеральный и петрохимический состав их слагающих пород, изотопный состав кислорода рудных минералов, структуры пород, форма минералов, характер залегания железистых кварцитов, ассоциация железистых кварцитов с теми или иными породами – амфиболитами, лептитами, геллефлинтами и др., и т.д., 3) устанавливает субординацию признаков (в единстве внешних и внутренних признаков и форм связей явлений природы определяющее значение имеют внутренние признаки, внутренние формы связи, а не наоборот, как это распространено на практике), 4)

определяет относительный характер признаков (зависимость их достоинства от конкретной системы) и т.д. Важно подчеркнуть, что в отсутствие эталонных железисто-кремнистых формаций раннего докембрия использовать внешние признаки и внешние формы связей исследуемых формаций архея и протерозоя для обоснования их генезиса некорректно. Вопреки этому геологи продолжают искать решение проблемы их генезиса в различных комбинациях внешних признаков и внешних форм связей.

Так, В.Гусельников [106] для обоснования лавовой природы железистых кварцитов раннего докембрия приводит 12 признаков и форм связей изучавшихся им железистых кварцитов Михайловского месторождения КМА. Все они внешние (шлировидная и потокообразная форма и соответствующие размеры тел, почти одинаковая грубая и тонкая полосчатость железистых кварцитов и типичных эффузивов, локализация джеспилитов и железистых роговиков в виде стратифицированных тел среди габброидов и т.п.), и поскольку эталонных джеспилитовых лав для докембрия не существует, гипотеза этого автора не выходит за рамки самого обычного предположения. Исследователи никак не хотят или не могут осознать ту простую, но, возможно, не вполне очевидную истину, что в сфере внешних признаков и внешних форм связей железисто-кремнистых формаций нельзя преодолеть тех разногласий, которые в конечном счете воплощены в десятках гипотез их образования. Многообразие внешних признаков и форм связей железисто-кремнистых формаций, неоднозначность их восприятия исследователями, изменчивость признаков и форм связей этого типа, исчезновение одних и появление других на протяжении длительной геологической истории – вот неполный перечень причин, который заставляет отказаться от их использования в решении проблемы генезиса древних железных руд.

Наконец, именно методология определяет условия объективности гипотез образования железисто-кремнистых формаций в форме проверки выдвигаемых положений практикой, т.е. независимыми методами исследований (каждый из которых в свою очередь отвечает требованиям логики познания). Необходимость такой проверки обусловлена объективными и субъективными причинами; одна из них, часто упускаемая геологами, – ограниченные возможности методов познания вообще. Так, например, эффективность петрографических методов особенно кратковременна. В принципе одна лишь перекристаллизация протовещества железисто-кремнистых формаций должна вести к утрате этими методами возможности реконструировать первичную природу их слагающих пород, а если принять во внимание, что в процессе метаморфизма исчезают одни минеральные фазы и появляются другие, и т.п., то станет ясно, что неконтролируемое использование результатов петрографических исследований для обоснования их генезиса должно быть полностью исключено из практики геологических работ. Кроме того, геологи

часто не сознают, что исследования, проведенные одним методом, пусть даже «очень хорошим», не решают и не могут решить проблему в целом хотя бы потому, что в этом случае не может быть осуществлена проверка полученных результатов на практике. «Для генетического расчленения их (т.е. железистых кварцитов, И.Б.), – утверждает Ю.Панков железистых кварцитов с вмещающими породами. Если последние замещаются кварцитами – кварциты метасоматические, если нет – седиментогенные.» А как быть в этом случае с практикой? Ведь если нет второго способа (при соблюдении прочих требований), проверить правильность выводов, основанных на одном способе, нельзя. Следовательно, такая информация не может быть признана обоснованной (объективной).

В заключение следует заметить: если к ныне разработанным гипотезам образования железисто-кремнистых формаций раннего докембрия применить изложенные выше методологические требования, ни одна из них не выдержит подобного испытания. Поэтому, пользуясь лишь одной методологией, можно разобраться и объективно оценить реальность научных достижений как в частных вопросах проблемы генезиса железисто-кремнистых формаций, так и в этой проблеме в целом.

РЕКОНСТРУКЦИЯ ВЕЩЕСТВЕННОЙ ПРИРОДЫ И МЕХАНИЗМА СЛОИСТОГО СЛОЖЕНИЯ ЖЕЛЕЗИСТО-КРЕМНИСТЫХ ФОРМАЦИЙ РАННЕГО ДОКЕМБРИЯ

«В общем можно сказать, – писали М. Коэн и Э.Нагель, – что безопасность науки связана с людьми, которые заботятся больше о корректности используемых ими методов, чем о корректности результатов, получаемых с их помощью».

M.Cohen, E.Nagel. An Introduction to Logic and Scientific Method, p. 402. New York: Harcourt, Brace and Company, 1936. 467 pp.

Практика изучения железисто-кремнистых формаций раннего докембрия показывает, что главным в реконструкции природы их рудного и нерудного вещества является проблема времени. Действительно, если удалось бы восстановить последовательность эволюции минерального состава железисто-кремнистых формаций (диагенез?, метаморфизм?, метасоматоз? и т.п.) или, минуя ее, непосредственно определить наиболее раннюю по времени (первичную по минеральному составу) форму рудного вещества, это означало бы решение по крайней мере самого основного вопроса в проблеме генезиса железисто-кремнистых формаций раннего докембрия.

По тому, как применяемые методы соотносятся с возможностью решения проблемы времени, их естественно классифицировать следующим образом: 1) методы, не

учитывающие геологическое время, – термодинамические, петрохимические, геохимии стабильных изотопов, экспериментальные и т.д., 2) методы абсолютной геохронологии, 3) методы относительной геохронологии – анализ последовательности структурных замещений минералов, 4) **методы, основанные на использовании свойств вещества, среды, не зависящих (в пределах обозримой геологической истории) от геоисторического времени:** а) распределение вещества в бассейнах седиментации по механическому составу, б) сорбционные методы и в) литий/магниевого метод. **Четвертая группа методов впервые применяется в практике реконструкции природы железисто-кремнистых формаций раннего докембрия [23, 25 и др.].**

В соответствии со сказанным реконструктивное значение имеют методы только трех последних групп, которые и рассматриваются в указанной последовательности.

Абсолютный возраст железисто-кремнистой формации Гимольской серии, БЩ (С-З Карелия)

В докембрийских щитах железисто-кремнистые формации не без оснований рассматриваются и используются в качестве маркирующих толщ. Но не только это делает их объектом геохронологических исследований первостепенной важности. С возрастом от раннего протерозоя к позднему архею и далее вглубь геологической летописи резко сокращаются ресурсы месторождений, связанных с железисто-кремнистыми формациями, поэтому абсолютный возраст – один из индикаторов их продуктивности. Кроме того, железо – важнейший индикатор среды минерало- и породообразования, В частности, от решения проблемы генезиса железисто-кремнистых формаций зависят представления о природе их рудного и нерудного вещества, химизме древней атмосферы, в том числе времени появления в ней молекулярного кислорода, а на Планете – жизни, длительности бескислородной углекислотной атмосферы, и т.д.

По этой причине абсолютный возраст ЖКФРД всегда был и продолжает оставаться в центре внимания специалистов различного профиля.

К началу геохронологических исследований, предпринятых автором в Костомукшском железорудном районе (1974 г.), возрастное положение железисто-кремнистой формации Гимольской серии в Карелии продолжало оставаться дискуссионным. Первые определения абсолютного возраста фундамента карелид, нижних карелид и рвущих их гранитоидов, выполненные калий-аргоновым методом по слюдам и некоторым другим минералам, дали значения 1,9-1,6 млрд лет, а по амфиболам и пироксенам – 3,6-3,0 млрд лет [86]. В тех случаях, когда высокие цифры возраста получались для пород нижних карелид, их отбраковывали со ссылкой на нарушение закрытого характера системы в отношении аргона (внедрение в

минералы избыточного аргона в процессе метаморфизма пород), но для пород фундамента их отождествляли с истинным возрастом. Не внесло необходимой ясности определение возраста пород в составе тех же структурных элементов Балтийского щита рубидий-стронциевым изохронным методом [248]. В соответствии с полученными результатами возраст фундамента карелид оказался равным 2,7-2,5 млрд лет, в то время как возраст микроклинов – только 1,9 млрд лет. Для метаморфических пород Гимольской серии была построена изохрона по шести образцам мусковитовых, кварц-мусковитовых и кварц-биотитовых сланцев. Однако отклонения точек от прямой превышали экспериментальную ошибку, и рассчитанный возраст метаморфизма $2,28 \pm 0,03$ млрд лет вызывал сомнение [62]. Наконец, для гранитоидов, прорывающих нижние карелиды, были получены цифры изохронного возраста в интервале 2,2-1,7 млрд лет. На основании приведенных выше данных, а также предполагаемой временной аналогии железисто-кремнистой формации Гимольской серии с железисто-кремнистыми формациями Кривого Рога и КМА для нижних карелид был принят раннепротерозойский возраст, а накопление их субстрата датировалось временем 2,5-2,3 млрд лет.

В 1964 г. Е.В.Бибиковой и др. [65] было проведено измерение возраста цирконов из гранитоидов, прорывающих нижние карелиды. Полученный возраст – 2,75 млрд лет – определенно указывал на ошибочное омоложение пород фундамента и нижних карелид применявшимися до этого времени калий-аргоновым и рубидий-стронциевым методами. Однако эти данные не были приняты во внимание. Поскольку названные методы часто не оправдывают себя при определении возраста пород в древних блоках, подвергшихся наложенной тектоно-магматической активизации, и в силу указанных выше причин в 1974 г. было предпринято изучение возраста железисто-кремнистой формации Гимольской серии в Костомукшском железорудном районе уран-свинцовым методом по акцессорным цирконам на геологически представительном материале. В проведении этих работ также была заинтересована Костомукшская ГРП, завершавшая этап геологоразведочных работ на одноименном месторождении.

В первый период работ были отобраны крупные пробы гранитов трех формационных типов (рис. 3.1): 1) плагиогранитов на севере Костомукшского района (непосредственно к северу от оз.Тохтурин-ярви) – проба 10380, как наиболее вероятных представителей древнего фундамента, 2) плагиомикроклиновых гранитов штокообразного тела, расположенного в нескольких километрах южнее дугообразного изгиба Костомукшской структуры (уч. Таловейс) – проба 10382, 3) микроклиновых гранитов на севере района, рвущих породы Гимольской серии на участке ее северного выклинивания – проба 10381. Последние обычно представлены мелкими телами, нередко переходящими на флангах в мигматиты. Из гранитов был выделен циркон, и уран-свинцовым методом

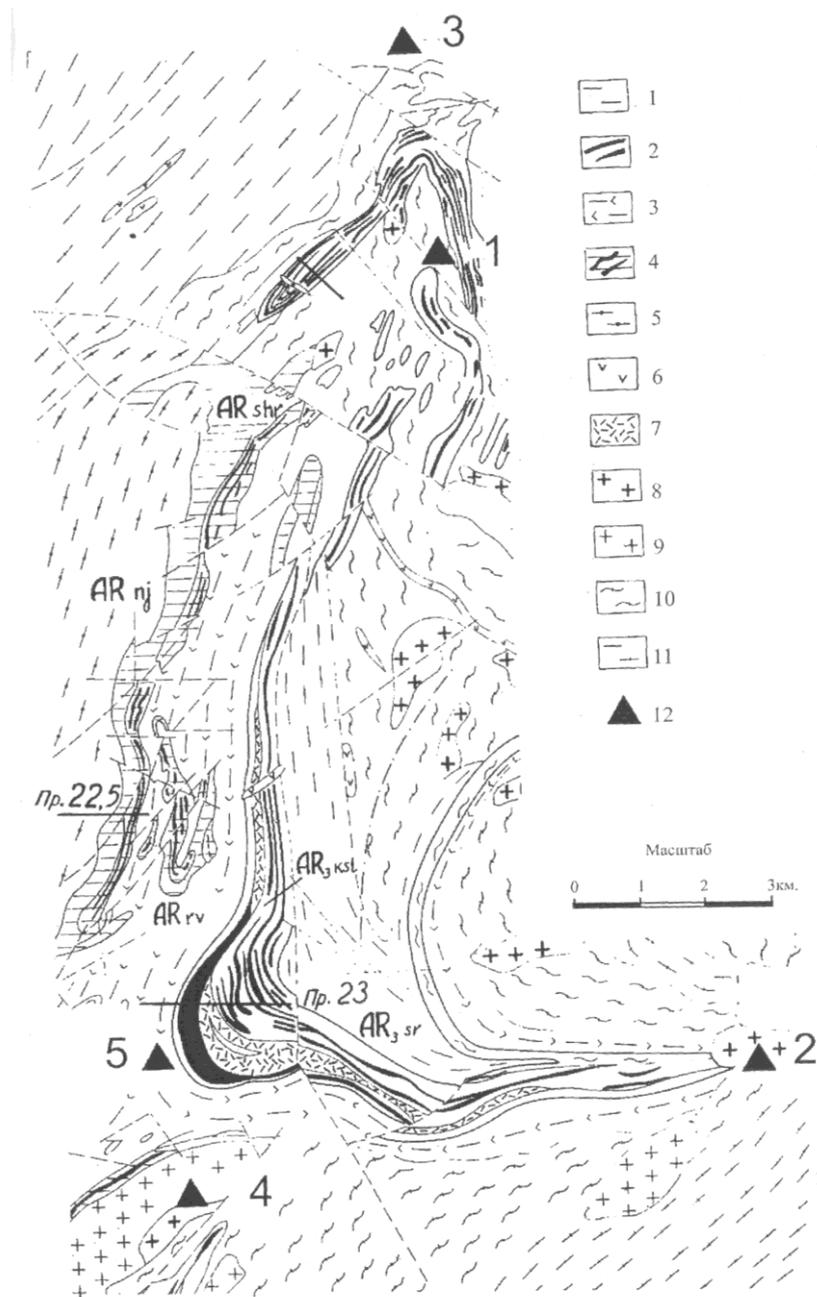


Рис. 3.1. Схематическая геологическая карта Костомукшского железорудного района, Балтийский щит (по материалам Костомукшской ГРП) с указанием мест отбора автором проб на геохронологические исследования.

1 – Гимольская серия AR_3gm , сурлампинская свита AR_3sr : ритмичнослоистые кварц-биотитовые и биотито-кварцевые сланцы с гранатом; 2 – Гимольская серия AR_3gm , костомукшская свита AR_3kst : ритмичнослоистая толща железистых кварцитов в переслаивании с кварцито-сланцами, сланце-кварцитами и углеродистыми сланцами; 3 – Контокская серия $AR_3?kt$, рувинварская свита $AR_3?rv$: плагиоклаз-биотит-амфиболовые сланцы, амфиболиты и тальк-хлоритовые сланцы; 4 – Контокская серия $AR_3?kt$, шурловарская свита $AR_3?shr$: магнетитовые сланцы и железистые кварциты в переслаивании с кварц-биотитовыми, углеродистыми и амфиболовыми сланцами; 5 – Контокская серия $AR_3?kt$, ниemiaрвинская свита $AR_3?nj$: амфиболовые сланцы и амфиболиты; 6 – метагаббро, метагаббро-диабазы, габброамфиболиты и амфиболиты; 7 – геллефлинты; 8 – плагиомикроклиновые и микроклиновые граниты, пегматиты и аплиты γ_2AR_3 ; 9 – микроклин-плагиоклазовые и плагиоклазовые граниты и гранодиориты γ_1AR_3 ; 10 – мигматиты по сланцам сурлампинской свиты $AR_3?sr$ Гимольской серии AR_3gm – $m_2\gamma AR_3$; 11 – мигматиты по древнему основанию – $m_1\gamma AR_3$; 12 – геологическое положение мест отбора проб на определение абсолютного возраста: 1 – микроклиновый гранит, пр. 10381, 2 – плагиомикроклиновый гранит, пр. 10868, 3 – плагиогранит, пр. 10380, 4 – плагиомикроклиновый гранит, пр. 10382; 5 – плагиоклаз-биотит-амфиболовые сланцы, пр. 10881

определен их абсолютный возраст, отождествляемый с возрастом материнских гранитов. Аналитическая часть работы и расчет абсолютного возраста выполнялись Е.В.Бибиковой с сотрудниками. Результаты этой части исследований опубликованы в [62]. Ниже приводится краткое описание гранитов и содержащихся в них цирконов.

Плагиогранит (пр. 10380) представлен полнокристаллической среднезернистой разновидностью массивной до неясной гнейсовидной текстуры с лепидогранобластовой структурой. Основные породообразующие минералы (в %): олигоклаз – 50, кварц – 40, биотит – 5; в незначительных количествах присутствуют микроклин, мусковит, эпидот. Акцессорные минералы – циркон и апатит – в сумме около 1%. Вторичные изменения: серицитизация плагиоклаза и хлоритизация биотита вплоть до полного замещения. Иногда в ассоциации с цветными присутствуют редкие зерна карбоната. Циркон прозрачный красноватый мелкозернистый (менее 1 мм). Преобладают овальные формы с удлинением 2-3. Поверхность зерен блестящая. Ядерные индивиды не обнаружены.

Плагиомикроклиновый гранит (пр. 10382) является неравномернозернистой разновидностью массивной текстуры с гранобластовой структурой. Минеральный состав (в %): кислый олигоклаз – 20, микроклин – 35, кварц – 35, биотит – 5, эпидот – 2, мусковит – 1. Плагиоклаз интенсивно серицитизирован и мусковитизирован, биотит частично хлоритизирован. Акцессорных минералов около 2 %; преобладают апатит, сфен, циркон и магнетит. Циркон прозрачный с сиреневым оттенком, размер зерен 0,05-0,2 мм. Форма кристаллов призматическая с удлинением 3-7. Поверхность граней блестящая. Ядерные индивиды не обнаружены.

Микроклиновый гранит (пр. 10381) представлен среднеравномернозернистой разновидностью массивной текстуры с гранобластовой структурой. Основные породообразующие минералы (в %): микроклин – около 45, кварц – 35, плагиоклаз – 10-15, биотит – 2. Плагиоклаз интенсивно изменен вплоть до полного замещения мусковитом. Из акцессорных минералов, составляющих менее 1 %, кроме циркона установлены сфен, апатит, ортит, флюорит. Циркон полупрозрачный буроватого цвета; преобладают кристаллы призматического облика с оформленными головками. Удлинение кристаллов 3-5. В 20 % случаев зерна циркона имеют округлую форму с укороченным удлинением 2-3; размер зерен такого циркона 0,1-0,2 мм. Ядерные индивиды не обнаружены.

Петрографическое изучение показало, что породообразующие минералы всех изученных гранитов затронуты вторичными изменениями, чем, очевидно, и объясняется нарушение равновесия в калий-аргоновой и рубидий-стронциевой системах. В то же время цирконы, присутствующие в гранитах, не несут видимых следов изменения. Следует также отметить, что однородность, четкость кристаллографических форм, блестящая

поверхность зерен, отсутствие следов окатанности позволяют предположить образование циркона в момент размещения гранитов.

Абсолютный возраст охарактеризованных выше гранитов и некоторые их элементные характеристики сведены в табл. 3.1. Для сравнения в ней помещены аналогичные данные по плагиогранитам Саксаганского массива Криворожского железорудного района (карьер Октябрьский). Позднее в Костомукшском железорудном районе был определен возраст еще двух объектов – плагиомикроклиновых пегматоидных гранитов, рвущих породы Гимольской серии на участке их восточного выклинивания, и плагиоклаз-биотит-амфиболовых сланцев рувинварской свиты Контокской серии, непосредственно подстилающих породы Гимольской серии (Центральный участок, скв. возраст всех гранитов (и сланцев рувинварской свиты Контокской серии), рассчитанный по отношению $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, наиболее надежному для докембрийских образований, оказался 2,7 млрд лет и более. В их числе микроклиновые (пр. 10381) и плагиомикроклиновые (пр. 10868) граниты, непосредственно прорывающие породы Гимольской серии на участках ее северного и восточного выклинивания. Следовательно, отложение пород железисто-кремнистой формации этой серии происходило заведомо древнее полученного значения отнесено к позднему архею или лопию (3,5-2,75 млрд лет, например [156]).

Таблица 3.1

Абсолютный возраст и некоторые особенности элементного состава гранитов и сланцев Костомукшского железорудного района

№ пробы	Порода	Содержание					Возраст, млрд лет $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$
		Na, %	K, %	U, г/т	Th, г/т	Th/U	
10381	Микроклиновый гранит	1,82	4,72	2,2	55,7	25,9	2,7
10382	Плагио-микроклиновый гранит	2,30	3,85	6,2	23,1	3,7	2,72
10868	То же		2,37	0,2	1,3	6,5	2,7
10380	Плагиоклазовый гранит	3,22	1,09	0,4	1,8	4,8	2,71
10901	То же		1,33	0,5	7,4	14,8	3,0
10881	Плагиоклаз-биотит-амфиболовые сланцы		1,67	1,0	3,5	3,5	2,75

10381 – к востоку от Корпангского месторождения, 10382 – к югу от Костомукшского месторождения (массив Таловейс), 10868 – восточный фланг Костомукшского месторождения, 10380 – к северу от Корпангского месторождения, 10901 – Криворожский железорудный район, УЩ, Саксаганский плагиогранитный массив (Октябрьский карьер) [230], 10881 – Центральный участок Костомукшского месторождения (Рувинварская свита Контокской серии, скв. 222)

Особенность Костомукшского железорудного района – отсутствие молодых протерозойских гранитоидов, с внедрением которых часто связано омоложение древних пород, включая и железисто-кремнистые формации.

Учитывая важность сделанного выше вывода о лопийском (позднеархейском) возрасте нижних карелид, Е.В.Бибиковой и др. [62] дополнительно приведены результаты определения уран-свинцовым методом по цирконам абсолютного возраста гранодиоритов, рвущих породы Парандовской и Тунгудо-Надвоицкой серий (Воицкий зеленокаменный пояс и Лехтинская структура соответственно), также относящихся к нижним карелидам.

И в этом случае полученные значения возраста – 2,76 и 2,83 млрд лет – противоречат отнесению нижних карелид к раннему протерозою. Более того, возраст гранитоидов, рвущих нижние карелиды, оказался практически идентичным возрасту гранитоидов в составе их фундамента [63, 66 и др.]. Иллюстрирующая это положение изохрона цирконов для гранитоидов Карелии, построенная Е.В.Бибиковой [62], приведена на рис. 3.2. Полученный этим методом возраст гранитоидов в составе обоих структурных элементов Балтийского щита отвечает значению $2,78 \pm 0,02$ млрд лет.

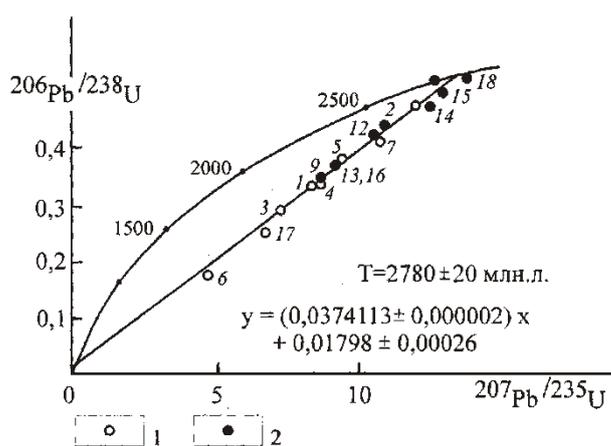


Рис. 3.2. Изохрона цирконов гранитоидов Карелии [62].

1 – гранитоиды в нижних карелидах; 2 – гранитоиды в фундаменте карелид

В настоящее время позднеархейский возраст железисто-кремнистой формации Гимольской серии взят за основу геологами ПГО «Севзапгеология» и Геологического института Карельского ф-ла РАН [75, 84 и др.].

В связи с широким распространением пород железисто-кремнистой формации Гимольской серии на западе Карелии и ее исключительно важной маркирующей ролью полученные результаты приобрели крупное региональное значение в расшифровке геологического строения этой части Балтийского щита. Наконец, новыми данными подтверждена разновозрастность докембрийских железисто-кремнистых формаций Балтийского щита с одной стороны, Криворожской (УЩ) и Курской (КМА, ВКМ) серий –

с другой. Однако самой древней железисто-кремнистой формацией Мира по-прежнему остается формация Исуа в Зап.Гренландии – ~ 3,75 млрд лет [350]. Разновозрастность ЖКФРД является важным аргументом против той группы гипотез, в которых с одной стороны предполагается длительное накопление железа в древних бассейнах седиментации в двухвалентной форме (бикарбонатов), а, с другой – его последующее осаждение в гидроксидной форме с образованием железисто-кремнистых формаций на стадии появления свободного кислорода в раннепротерозойской атмосфере мыслится как разовый планетарный акт [183, 184, 237].

Петрографические методы в реконструкции дометаморфической и первичной природы железисто-кремнистых формаций раннего докембрия

В мировой практике изучения железисто-кремнистых формаций раннего докембрия петрографические исследования во многом определяли и продолжают определять генетическую позицию геологов в решении проблемы их образования. Примером тому служат предложенные геологами варианты моделей осадочного, вулканогенно-осадочного, метасоматического и т.д. железисто-кремнистого рудогенеза, в том числе такие, которые основаны, казалось бы, на незыблемых фактах. В частности, признаки замещения в железистых кварцитах силикатов (куммингтонита, роговых обманок, диопсида и др.) магнетитом, которые действительно имеют место, служат для ряда специалистов одним из самых веских доказательств метасоматического образования железистых кварцитов [80, геологии раннего докембрия (и не только в этой сфере!), основываясь на петрографических исследованиях ? [28, 35 и др.]. Какова вообще роль этого вида научного труда в решении проблемы генезиса железисто-кремнистых формаций – вот те вопросы, которые должны возникать у исследователей этого профиля. Следует подчеркнуть, что проведение подобного анализа стало возможным лишь в связи с разработкой элементно-геохимических методов реконструкции природы рудного вещества ЖКФРД, излагаемых ниже, когда впервые удалось осуществить контроль результатов петрографических исследований и тем самым осознать их реальные возможности и определить их настоящее место в решении названной выше проблемы.

С наибольшей детальностью петрографические исследования были поставлены на породах железисто-кремнистой формации Кривого Рога. В их задачу, кроме связующей функции между геологией и геохимией, входило решение следующих задач: 1) реконструкция последовательности метаморфогенного минералообразования в железисто-кремнистой формации Кривого Рога на основе изучения структурных взаимоотношений

минералов с выходом на дометаморфические и первичные формы рудного и нерудного вещества этой и аналогичной ей формаций, 2) выяснение особенностей регионального метаморфизма железисто-кремнистой формации в Криворожской структурно-формационной зоне и 3) анализ применимости петрографических методов к железисто-кремнистым формациям с целью решения проблемы их генезиса. Выбор в указанных целях именно Криворожского района не случаен. Во-первых, одноименная структурно-формационная зона этого района идеально вскрыта горными выработками – структурными скважинами, шахтами, карьерами. Во-вторых, в центральной части Криворожской структурно-формационной зоны (месторождения Новокриворожское, Б.Глееватка и др.) распространены железистые кварциты и сопряженные с ними породы самых низких степеней метаморфизма, слагаемые сидеритом, сидероплезитом, железистыми и глиноземистыми хлоритами, дисперсным гематитом, тонкозернистым магнетитом и др.; куммингтонит и гранаты встречаются спорадически и в ограниченных количествах, роговые обманки и пироксены полностью отсутствуют. В-третьих, в этой структурно-формационной зоне степень метаморфизма пород закономерно возрастает от центра к южному и северному выклиниваниям железисто-кремнистой формации, о чем свидетельствует постепенное увеличение в направлении к рудникам Ингулец на юге и Желтая Река на севере количества куммингтонита и граната, появление в породах Желтореченской структуры голубых роговых обманок при одновременном сокращении количества железистых карбонатов вплоть до их полного исчезновения. Все это давало возможность проследить влияние метаморфизма на минеральный состав и структурные взаимоотношения минералов в железистых кварцитах формации и их вмещающих породах.

В качестве критериев замещения минералов использовались следующие: нахождение индивидов одного минерала в трещинах спайности/отдельности другого (наиболее строгий критерий), цепочечное расположение мелких индивидов одного минерала в трещинах других, каймообразное размещение одних минералов по периферии других (при известной множественности наблюдений) и признаки постепенного замещения одних минералов другими с периферии зерен и по спайности (в последнем случае речь, в частности, идет о замещении куммингтонита щелочными амфиболами, о чем свидетельствует «посинение» зерен куммингтонита с периферии и вдоль трещин спайности). Образцы шлифов и аншлифов для этой работы отбирались в максимально возможном удалении от зоны окисления, рудных зон и всякого рода нарушений.

На базе выполненных исследований сначала была составлена схема последовательности структурных замещений минералов, а затем, привлекая элементно-геохимический контроль (см. раздел 3.3), схема последовательности минералообразования

для железисто-кремнистой формации Криворожской серии (рис. 3.3) [28]. Последняя по своему характеру является метаморфической. От диагенетической она отличается своей направленностью, в частности, ростом окислительного потенциала в ряду сидерит → магнетит → гематит/мартит, и более высокими температурами кристаллогенеза уже на стадии образования магнетита [18].

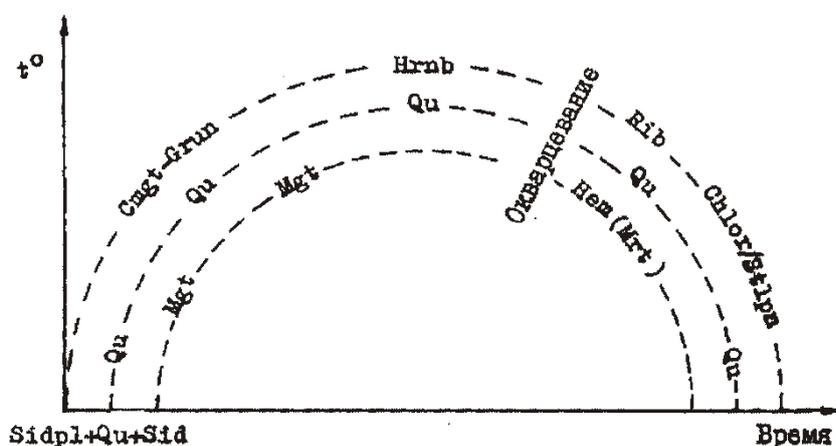


Рис. 3.3. Реконструированная последовательность метаморфогенного минералообразования в породах железисто-кремнистой формации Криворожской серии. Sidpl/Sid – сидероплезит/сидерит, Qu – кварц, Cmgт-Grun – куммингтонит-грюнерит, Hrnb – роговая обманка, Rib – рибекит (щелочные амфиболы), Chlor – хлорит, Stilpn – стильпноделан, Mgt – магнетит, Hem/Mrt – гематит/мартит

Из приведенной схемы, в частности, следует: 1) рудное вещество железистых кварцитов к моменту метаморфизма находилось в железистокарбонатной форме (сидерит-сидероплезит), 2) магнетит и гематит/мартит – продукты метаморфизма: первый образуется в прогрессивную, второй – в регрессивную стадию, 3) хлорит и стильпноделан – продукты исключительно регрессивного минералообразования, 4) появлению минералов регрессивной стадии предшествовало окварцевание ранее образованных минералов прогрессивной стадии – граната, ставролита, роговых обманок и др., 5) замещение железистых карбонатов оксидами железа свидетельствует о том, что процесс регионального метаморфизма сопровождался привнесением кислорода, причем максимальная интенсивность этого процесса приходится на регрессивную стадию, 6) образование гематита/мартита происходило, по-видимому, близодновременно с образованием щелочных амфиболов, 7) процесс регионального метаморфизма железисто-кремнистой формации Криворожской серии носил в целом аллохимический характер. С привнесением в формацию кислорода, сопровождавшегося изменением валентного состояния содержащегося в ней карбонатного железа, и потерей ею углекислоты утрачивалась возможность восстановления исходной распространенности железистых карбонатов в

древних породах и опосредованно – химизма водной и газовой палеооболочек Земли и т.д. петрографическими и петрохимическими методами, что и явилось одной из причин неоднозначных и неадекватных взглядов на осадочный докембрий. Кроме того, в процессе метаморфизма данной формации имел место привнос щелочей и алюминия, с которыми связано образование роговых обманок, щелочных амфиболов, хлорита и др., и вынос кремнезема, масштабы которого трудно оценить (с выносом кремнезема в условиях, приближающихся к «гидротермальному» метаморфизму, связано образование так называемых богатых гипогенных кварц-афибол-магнетитовых, магнетитовых массивных железных руд типа «Кируна» в Швеции, Петровского месторождения на севере Кривого Рога, большей части руд Верхнеомолонского месторождения в Магаданской обл., и др).

Ниже более детально рассматриваются и иллюстрируются ключевые вопросы, связанные с реконструкцией последовательности метаморфигенного минералообразования в железисто-кремнистой формации Кривого Рога.

Структурные взаимоотношения железистых карбонатов с магнетитом и силикатами. Проведенные исследования показали, что сидероплезит-сидерит – единственные минералы, который не замещает другие минералы и в свою очередь замещается магнетитом (рис. 3.4-3.7), гематитом, хлоритом (см. рис. 3.10), стильпномеланом (рис. 3.11), куммингтонитом (рис. 3.12) и, вероятно, частично щелочными амфиболами и гранатом. Но критерием сидеритовой природы рудного вещества железистых кварцитов являются не петрографические наблюдения, а данные элементно-геохимического анализа (раздел 3.3.), которые дают один и тот же контролируемый результат вне зависимости от того, имеется сидерит в железистых кварцитах или нет (рудники Ингулец и Желтая Река, участок Зеленовский, и др.). Чем в таком случае объясняется тот факт, что геологи писали и пишут или об отсутствии реакционных взаимоотношений между сидеритом и магнетитом магнетита сидеритом [130, 215] и сидерита магнетитом [339, данная работа, и др.].

Причин тому несколько. Одна из них – распространение наблюдений, сделанных в зонах нарушений (в шарнирах складок, флексурных перегибах и т.п.), за пределы этих зон на породы в «ненарушенном» залегании [130 и др.]. Однако в данном разделе речь пойдет о другой причине – о том, что признаки замещения одних минералов другими в железисто-кремнистых формациях неравноценны. Так, например, большой наглядностью и строгостью отличаются упомянутые выше признаки замещения куммингтонита щелочными амфиболами. В проходящем свете первые или бесцветны или слегка кремоваты, вторые – окрашены в синие цвета различной интенсивности. В тех случаях, когда в шлифах присутствуют оба минерала, индивиды куммингтонита часто по периферии окружены синими каймами

щелочного амфибола, а внутри вдоль трещин спайности разделены им на отдельные «блоки». Создается впечатление, что куммингтонит «не реагирует» на происходящее с ним изменение. И о том, что это так, немаловажное значение имеет, по-видимому, структурное сходство обоих минералов, известная близость их составов и т.д. Вероятно, поэтому все или практически все геологи единодушны в том, что ощелачивание в ЖКФРД – поздний регрессивный процесс.

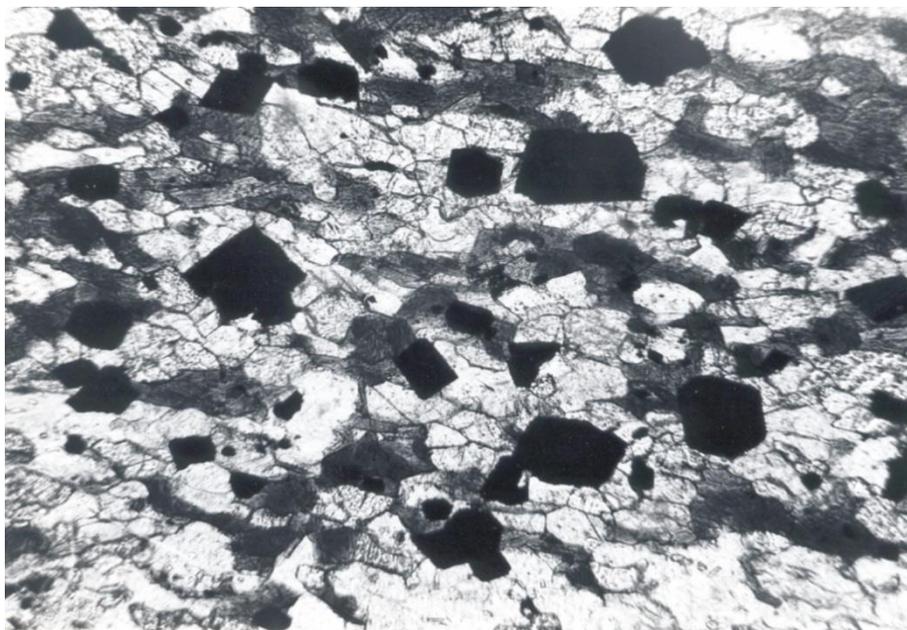


Рис. 3.4. Вкрапленная структура замещения сидероплезита (светло-серое с рельефом) магнетитом (черное). Железистый кварцит ($K_2^{7ж}$): рудник им. Фрунзе, скв. 9224, гл. 512 м, шлиф. Без анализатора, ув. 100

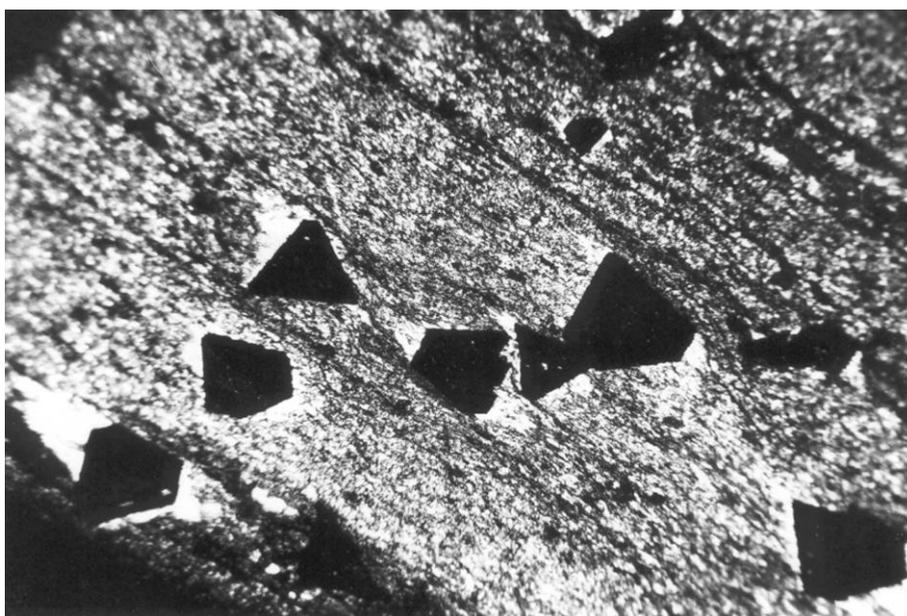


Рис. 3.5. Порфиробласты магнетита (черное) в окружении кварцевых дворишков (светлое без рельефа) в сидеритовой матрице (светлое с рельефом) с небольшим количеством хлорита (серое). Малорудный сланце-кварцит: рудник Фрунзе, скв. 9224, гл. 293 м, шлиф. Без анализатора, ув. 25

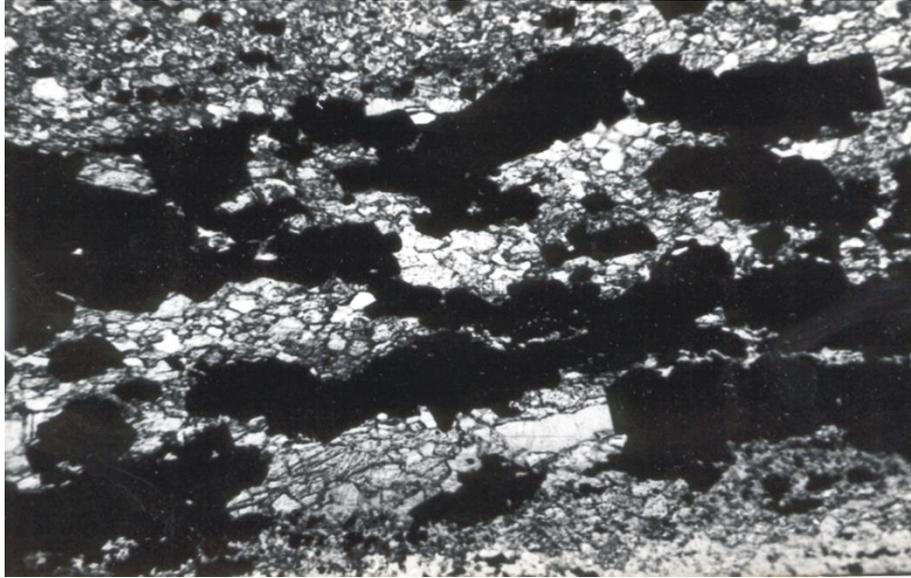


Рис. 3.6. Линзовидно-ленточная структура замещения сидерита (светло-серое с рельефом) магнетитом (черное). Железистый кварцит: уч. Скелеватский-магнетитовый, скв. 9808, гл. 331 м, шлиф. Без анализатора, ув. 30

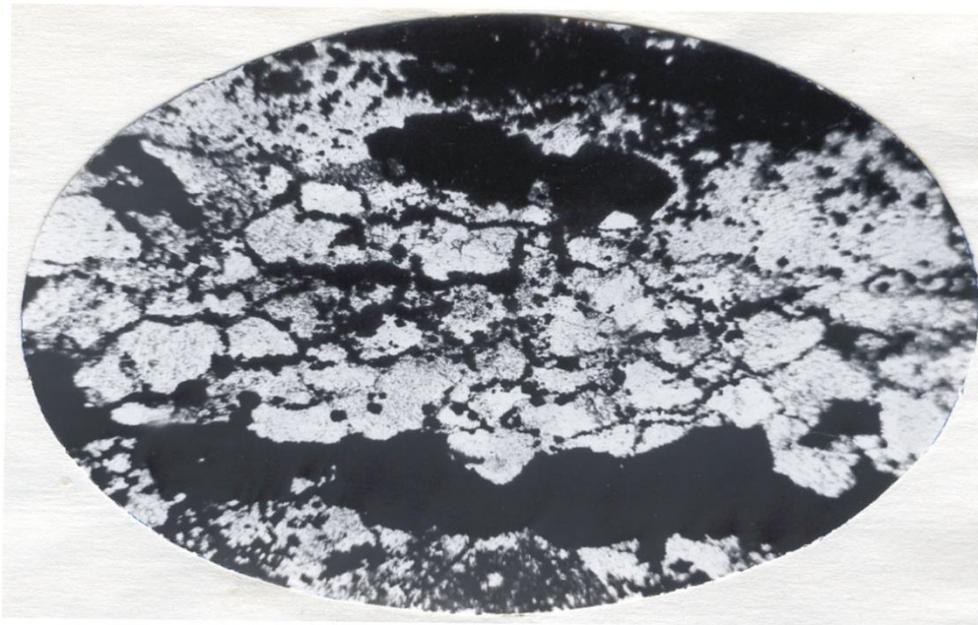


Рис. 3.7. Интерстициальная структура замещения сидерита (светло-серое с рельефом) магнетитом (черное). Железистый кварцит: уч. Скелеватский-магнетитовый, скв. 9808, гл. 415 м, шлиф. Без анализатора, ув. 70

Совершенно иначе обстоит дело в реакциях с участием сидерита. Одна из таких наиболее принципиальных реакций – окисление железистых карбонатов с образованием магнетита, петрографически выражающаяся в замещении указанных выше минералов. С точки зрения автора, имеют место следующие три наиболее распространенных типа замещения: вкрапленный, линзовидно-ленточный или массивный и сетчато-ветвящийся. К первому типу отнесены различные по морфологии вкрапленные формы распространения

магнетита в сидеритовой матрице слоев – равномерная (см. рис. 3.4.), неравномерная (рис. немногочисленные мелкие кристаллы магнетита в трещинах спайности сидерита. Во втором случае речь идет о струйчатых формах распространения магнетита, когда сидеритовая матрица рудных слоев замещается агрегатами кристаллов магнетита уплощенной формы – линзовидными, жилоподобными ветвящимися и др. (см. рис. 3.8). Признаки замещения следует искать в тех участках сидеритовой матрицы, где агрегаты кристаллов магнетита уменьшаются до размеров одного-нескольких кристаллов.



Рис. 3.8. Сетчатая структура замещения сидероплезита (светло-серое) магнетитом (черное). Железистый кварцит: м-ние Новокриворожское, карьер, полированный штуф. Нат. вел.

Третий (сетчатый) структурный план реализуется в более активной тектонической обстановке, когда образованию магнетита предшествует, по-видимому, различный по интенсивности преимущественно внутрислойной катаклаз сидеритовой матрицы. Признаки замещения – цепочки мелких кристаллов магнетита в микротрещинах, секущих карбонатную матрицу (рис. 3.8). Размер индивидов магнетита в характеризуемых разновидностях структур варьирует от тысячных-сотых долей миллиметра до 1-1,5 мм, реже – 2-3 мм и более, агрегатов магнетитовых кристаллов – от менее 1 мм до нескольких миллиметров, реже до 10 мм и более (некоторые разновидности железистых кварцитов Оленегорского месторождения).

Признаки замещения железистых карбонатов магнетитом в железистых кварцитах по сравнению с аналогичными признаками замещения силикатов в породах железисто-

кремнистых формаций выглядят действительно малоубедительными (последнее делает геохимический контроль этого петрографического вывода вдвойне обязательным!).

Однако в данном случае необходимо учитывать сделанное выше замечание о неравноценности признаков замещения минералов в железисто-кремнистых формациях вообще. Дело в том, что большой четкости рассматриваемой реакции вообще быть не должно. Главная причина – склонность карбонатов к перекристаллизации при изменении вектора тектонических напряжений. Поэтому ослабленные кристаллографические направления в кристаллах железистых карбонатов, вдоль которых происходит зарождение кристаллов магнетита, быстро превращаются в границы между зернами. Вообще замещение железистых карбонатов магнетитом сравнительно редко контролируется кристаллографическими элементами или узором межзернового пространства. Чаше магнетит распространяется в сидеритовой матрице по ослабленным направлениям, согласным и субсогласным с общим напластованием пород. **По причине нечеткости признаков замещения железистых карбонатов магнетитом и как следствии – невозможности преодолеть дискуссионность в этом вопросе, автор вообще отказался от их использования в решении проблемы генезиса железистых кварцитов раннего докембрия, поскольку гораздо большей надежностью обладают элементно-геохимические критерии природы рудного вещества железисто-кремнистых формаций (см. раздел 3.3.).**

Теперь возьмем два крайних случая – рудный слой, сложенный сидеритом, и рудный слой кварц-магнетитового состава, в котором железистые карбонаты полностью отсутствуют, но который, как показывают элементно-геохимические критерии, образовался на месте сидеритового слоя, и проследим за происходящими в этом процессе изменениями. Воспользуемся для этого материалами, приведенными на рис. 3.4, 3.5 и 3.9. В рассматриваемом случае процесс обычно начинается с образования рассеянных кристаллов магнетита (см. рис. 3.4). Затем около отдельных его кристаллов появляются кварцевые дворики с одной – двух «сторон» в плоскости, параллельной напластованию (рис. 3.5). Постепенно кварцевые дворики разрастаются по латерали, и каждый кристалл магнетита оказывается в своего рода кварцевом «ожерелье» (см. рис. 3.9).

Продолжение этого процесса приводит к слиянию кварцевых дворики соседних зерен магнетита, и образуется слой толщиной в одно-несколько зерен, который трассирует внутрислоевые субмикроскопические плоскости напластования или параллельные слоистости микротектонические зоны. Далее происходит увеличение толщины слоя за счет замещения железистых карбонатов кварцем, которое в конечном счете приводит к

практически полному пространственному разобщению кварцем зерен железистых карбонатов и магнетита.

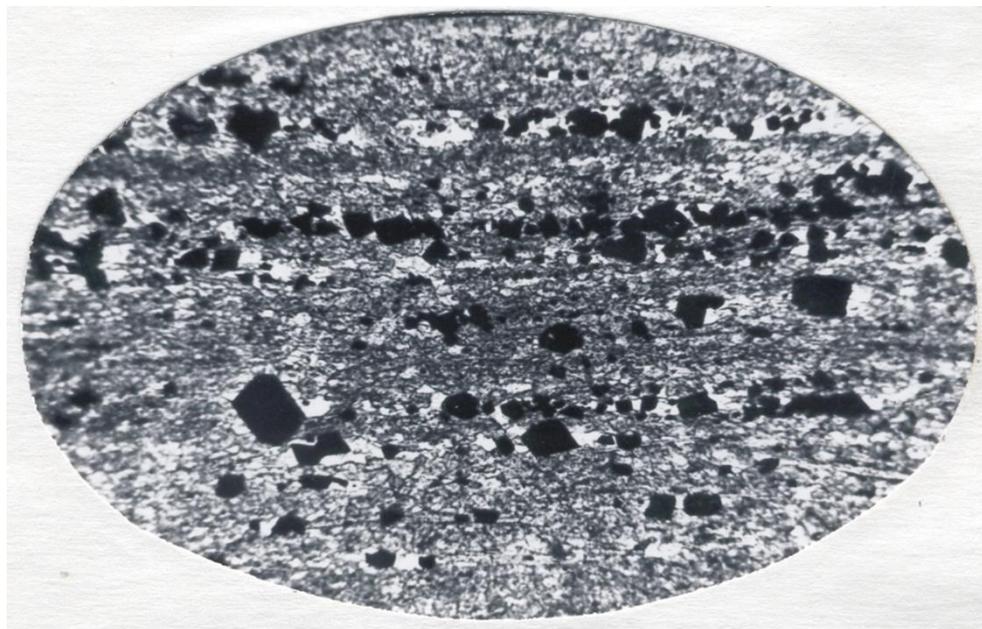


Рис. 3.9. Субсогласное напластованию распространение магнетита (черное) в сидеритовой матрице (светло-серое с рельефом), контролируемое, по-видимому, элементами микрослоистости). Около кристаллов магнетита видны новообразования столбчатого кварца – кварцевые дворики (белое без рельефа), которые вместе с кристаллами магнетита образуют кварц-магнетитовые микрослои. Малорудный сланце-кварцит: рудник им. Фрунзе, скв. 9224, гл. 277 м, шлиф. Без анализатора, ув. 55

Описываемый процесс сродни образованию кремней и агатов в толщах карбонатных пород, которое является следствием переотложения рассеянного в карбонатных толщах кремнезема из областей повышенного давления в области пониженного с замещением менее устойчивых карбонатов. Теоретически к этому времени, а практически значительно раньше признаки замещения железистых карбонатов магнетитом нацело утрачиваются. Поэтому нет ничего удивительного в том, что геологи, изучающие железистые кварциты со средним-низким содержанием железистых карбонатов, не находят признаков их замещения магнетитом или не считают имеющиеся признаки замещения достаточно убедительными. С точки зрения возможностей петрографических методов констатацией этих наблюдений и следовало бы ограничиться. Однако вопреки этому исследователи неправомерно используют такого рода наблюдения для отрицания сидеритовой природы магнетита. Типичный пример подобной интерпретации можно найти, у Н.А.Плаксенко [171, с. 228-229]: «Анализ структурных взаимоотношений между магнетитом и сидеритом, находящимися совместно в породе, – пишет этот автор, – ...не свидетельствует о замещении сидерита магнетитом. Особенно наглядно эти взаимоотношения выявляются в магнетито-карбонатных рудах

сульфидно-карбонатно-магнетитовой фации. Здесь магнетит и сидерит характеризуются пассивными границами соприкосновения, не носящими следов замещения, что свидетельствует об одновременности их образования в закисной среде. В.Д.Клагиш [125], детально изучавшая эти руды ...также не указывает на случаи замещения сидерита магнетитом. Г.Джемс [327] указывает на часто встречающуюся в железистых кварцитах оз. Верхнего тесную (в прослоях) ассоциацию магнетита, железистых карбонатов и железистых силикатов. Это обстоятельство, по его мнению, свидетельствует против возможности возникновения магнетита из них при метаморфизме... В работах Ю.Ю.Юрка и Е.Ф.Шнюкова типах роговиков УКЩ и на отсутствие между ними признаков замещения. На этом основании Ю.Ю.Юрк считает, что температура образования магнетита была невысокой, недостаточной для диссоциации сидерита, т.е. магнетит роговиков образовался не из сидерита. Ю.П.Мельник метаморфизме докембрийской железорудной формации пришел к выводу, что ассоциация сидерита и магнетита в роговиках свидетельствует о том, что температура метаморфизма этих пород либо не достигала 400°, либо количество воды в поровых растворах было весьма ограниченным. Следовательно, – заключает Н.А.Плаксенко, – железистые карбонаты...имели ограниченное распространение в толще кремнисто-железистой формации – располагались на периферической части рудных железистых фаций и чаще на аномальном профиле. Во всей же остальной части разреза формации первичное железистое вещество было представлено окислами и гидроокислами железа, отлагавшимися в виде железистой взвеси и коллоидов в различных структурных формах».

Нетрудно показать, что приведенное выше обоснование Н.А.Плаксенко представляет собой набор методологических ошибок. Во-первых, нет петрографических эталонов и критериев одновременности образования минералов вообще, в том числе сидерита и магнетита в железистых кварцитах (и не только сидерита и магнетита, и не только в железистых кварцитах!). Следовательно, опираться не на что. Бытующее среди петрографов отсутствие реакционных взаимоотношений между минералами в качестве критерия одновременности их образования таковым не является. Так, например, между кварцем и магнетитом реакционные взаимоотношения не наблюдаются, тем не менее они неодновременны (быть одновременными они не могут по той простой причине, что природные системы открытые, а в открытых природных системах различные по свойствам минералы не могут быть одновременными, тем более – минералы с контрастными физико-химическими свойствами, какими являются кварц и магнетит).

Во-вторых, признаки замещения сидерита магнетитом, даже если они существуют, **можно не видеть**, если они мешают утверждению другой идеи, например идее образования магнетита в результате метаморфизма гидроксидов железа.

В-третьих, замещение может иметь место (и имеет место, см. раздел 3.3), но по ряду причин признаки замещения не обладают предъявляемой к ним строгостью. В качестве примера можно привести нахождение крупных порфиробласт магнетита в мелкозернистой сидеритовой матрице (как в этом случае идентифицировать признаки замещения и как убедиться в том, что они первичные?), тоже при замещении мелкозернистой сидеритовой матрицы линзовидными агрегатами зерен магнетита вдоль микрослоистости и др.

В-четвертых, признаки замещения могут быть затушеваны последующими процессами, например перекристаллизацией сидерита, который, склонен к подобной трансформации. В частности, трещины спайности, вдоль которых происходит замещение сидерита магнетитом, часто превращаются в границы новых зерен, в результате чего самые надежные признаки замещения исчезают.

В-пятых, ассоциация сидерита с магнетитом, какой бы тесной ни была, никак не может указывать на генезис ассоциирующих минералов, поскольку ассоциация – внешний признак явлений, генезис – внутренний!

В-шестых, критерием объективности знаний является практика, а не набор мнений пусть даже известных специалистов (В.Клагиш, Г.Джеймс, Ю.Юрк, Е.Шнюков, Ю.Мельник и др.).

В-седьмых, идеи как одновременного образования сидерита и магнетита, так и образования магнетита за счет гидроксидов железа опровергаются элементной геохимией железистых кварцитов, которая идентична карбонатной системе вне зависимости от их минерального состава и т.д. (см. раздел 3.3). **Здесь же уместно заметить, что на текущий момент за пределами зоны окисления коллоиды гидроксидного железа не обнаружены ни в одной железисто-кремнистой формации Планеты!** Как, в таком случае, т.е. основываясь на петрографических исследованиях, можно писать о гидроксидах железа как первичном рудном веществе упомянутых формаций, если реликтов этого вещества нет! И последнее: фактическое опровержение взглядов, развиваемых Н.А.Плаксенко на образование магнетита (и гематита) в железистых кварцитах докембрия, имеется в собственной монографии этого автора. В частности, из данных, приведенных в табл. 37 [171, с. 150-151], следует, что по содержанию ванадия, никеля и других элементов-сорбатов магнетито-железнослюдковые и железнослюдковые кварциты являются самыми бедными на фациальном профиле железисто-кремнистой

формации северо-западного района КМА – беднее, чем кварциты рудной **карбонатно-силикатной фации**. Поскольку магнетито-железнослюдковые и железнослюдковые кварциты образовались, по мысли Н.А.Плаксенко, исключительно из коллоидов гидроксидного железа, которые являются эффективными адсорбентами (см. раздел 3.3), они ни при каких обстоятельствах не могли бы быть в геохимическом отношении беднее железистых кварцитов, образовавшихся за счет карбонатных осадков, не являющихся адсорбентами, тем более, что речь идет о продуктах единого фациального профиля. Поэтому представления Н.А.Плаксенко о некарбонатной природе магнетита (и гематита) и формировании рудного вещества железистых кварцитов КМА из коллоидов гидроксидного железа, основанные, в частности, на анализе структурных взаимоотношений между сидеритом и магнетитом, не могут быть приняты ни с методологической, ни с практической точек зрения.

Мушкетовит. В петрографических работах мушкетовит довольно часто упоминается в качестве одного из типоморфных минералов железистых кварцитов докембрия [5, 92, 169 и др.]. Симптоматично, что критерием отнесения магнетита к мушкетовиту служат не признаки замещения гематита магнетитом (как это должно быть), а такие как пластинчатая форма его выделений как следствие образования в якобы возникших в процессе метаморфизма восстановительных условиях, и т.д. Подобная интерпретация идет вразрез с логикой познания, поскольку форма и генезис – признаки разного достоинства, в их единстве определяющими являются внутренние существенные признаки, т.е. генезис, а не наоборот. По аналогичным причинам условия не могут определять генезис (это не современная эпоха!), поскольку для раннего докембрия генезис первичен, а условия вторичны (вытекают из генезиса).

В коллекции аншлифов автора признаки мушкетовитизации гематита не обнаружены. Есть аншлифы, в которых временные соотношения гематита и магнетита неясны, есть и такие, в которых магнетит замещается гематитом (мартит), но нет аншлифов, в которых наблюдались бы сколько-нибудь доказательные признаки замещения гематита магнетитом. Упоминание мушкетовита в железистых кварцитах докембрия – дань гипотезе коллоидной гидроксидной природы рудного вещества ЖКФД. В самом деле, если отложение рудного вещества железисто-кремнистых формаций происходило так, как об этом пишут Н.А.Плаксенко (см. выше) и другие, и если железистые карбонаты в составе формаций были скорее исключением, чем правилом, то откуда взяться в железистых кварцитах магнетиту в промышленных количествах как не путем мушкетовитизации гематита?

Силикаты. В железисто-кремнистой формации Кривого Рога в зависимости от степени и стадии метаморфизма распространены железистые и глиноземистые хлориты, стильпномелан, куммингтонит/грюнерит, щелочные амфиболы, голубая и бурая роговые обманки, редкий гранат, диопсид и некоторые др. С прогрессивным метаморфизмом связано образование граната, куммингтонита/грюнерита, роговых обманок, диопсида, с регрессивным – щелочных амфиболов, хлоритов, стильпномелана, редких талька, зеленого биотита. Низко-среднетемпературные силикаты – хлорит (рис. 3.10), стильпномелан (рис. карбонатов, роговые обманки, диопсид и, вероятно, щелочные амфиболы – за счет ранее образованных силикатов.

Сложность истолкования структурных взаимоотношений, в данном случае силикатов с другими минералами вызывают, во-первых, выпадение генераций – стадий минералообразования, во-вторых, избирательный характер замещения, в-третьих, явления ремобилизации рудного вещества и др.



Рис. 3.10. Контрастный фронт внутрислоевого замещения сидероплезита (светлое) железистым хлоритом (темно-серое); признаки замещения установлены в шлифах. Полированный штуф, натур. величина. Центральное Криворожье, месторождение Б.Глееватка (карьер)

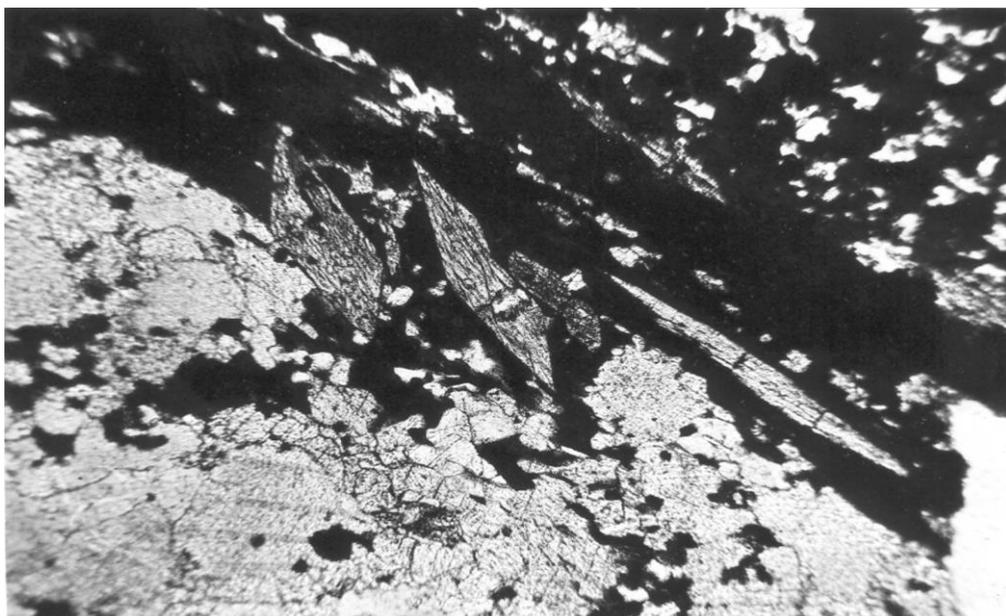


Рис. 3.11. Избирательное замещение сидероплезита (светло-серое с высоким рельефом и спайностью) регрессивным стильпномеланом (агрегаты чешуйчатых кристаллов темно-серого цвета); призматические кристаллы куммингтонита сохраняются практически без изменения. Кварцито-сланец, рудник им. Фрунзе, скв. 9224, гл 557 м. Шлиф, без анализатора, ув. 60

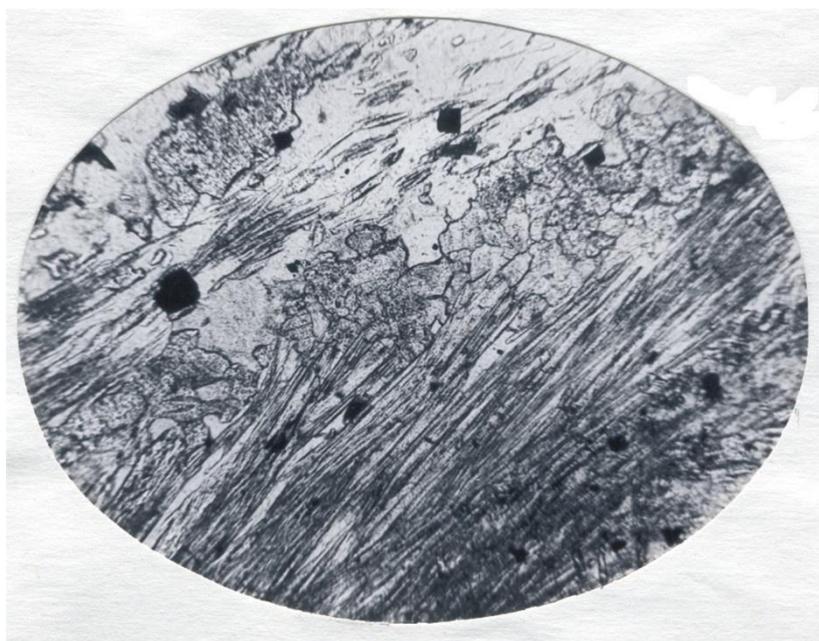


Рис. 3.12. Замещение сидероплезита (мелкие субизометричные кристаллы светло-серого цвета с высоким рельефом и спайностью) куммингтонитом/грюнеритом (игольчатые кристаллы светло-серого цвета). Кварцито-сланец, $K_2^{7ж}$ (рудник им. Фрунзе, скв. 9224), без анализатора, ув. 60

Неоднозначность интерпретации вызывает, в частности, стадия хлоритизации (вообще стадия образования слоистых силикатов) в породах железисто-кремнистой формации (прогрессивная – регрессивная), особенно в отсутствие более высокотемпературных минералов (см. рис. 3.10). Но и в тех случаях, когда последние присутствуют, признаки их замещения хлоритом, стильпномеланом (см. рис. 3.11) и др. не всегда достаточно очевидны.

Это объясняется тем, что образование слоистых силикатов «контролируется» железистыми карбонатами, которые легче замещаются слоистыми силикатами по сравнению со средне-высокотемпературными фазами. Поэтому только с исчезновением железистых карбонатов признаки замещения средне-высокотемпературных силикатов слоистыми фазами приобретают доказательный характер. С точки зрения автора, все слоистые силикаты – продукты регрессивного по времени метаморфизма. Об этом свидетельствует, с одной стороны, наличие шлифов с признаками замещения куммингтонита/грюнерита, роговых обманок и др. слоистыми силикатами (образование кайм слоистых силикатов вокруг индивидов средне-высокотемпературных силикатов и распространение слоистых силикатов в трещинах спайности последних), а с другой – отсутствие шлифов с признаками замещения средне-высокотемпературными силикатами хлорита, стильпномелана и др. Кроме того, прогрессивному (раннему) образованию слоистых силикатов должна препятствовать углекислотная среда, создаваемая железистыми карбонатами (при низких температурах угольная кислота значительно сильнее ортокремневой, поэтому первые силикаты в карбонатных породах – тремолит, актинолит – образуются только в условиях не ранее среднетемпературного метаморфизма).

Наконец, сравнительный геолого-петрографо-геохимический анализ позволил понять источник и причины гипотез метасоматического образования железистых кварцитов раннего докембрия. Дело в том, что с исчезновением железистых карбонатов появляются и становятся многочисленными и исключительно четкими признаки замещения средне-высокотемпературных силикатов (куммингтонита/грюнерита, роговых обманок, диопсида и др.) магнетитом (рис. 3.13), которые интерпретируются как доказательство метасоматического образования железистых кварцитов. Этой точке зрения противоречит сходство (состава, сложения и др.) железистых кварцитов вне зависимости от того, имеются подобные признаки или нет, и полная элементно-геохимическая аналогия их рудного вещества с железистыми карбонатами (карбонатами вообще). Кроме того, метасоматические концепции в любом варианте не обеспечены раннедокембрийскими генетическими эталонами и, что очень важно, методами контроля. Как без эталонов и методов контроля убедиться в том, что метасоматические концепции верны? [24 и др.].

Окварцевание. Если из работы Н.Ф.Аникеевой [6] исключить необоснованные положения о метасоматической природе микрокварцитов и кварцевом метасоматозе как апогее прогрессивного метаморфизма [108; данная работа], важная роль окварцевания в породах Криворожской серии была подмечена ею в целом правильно. Более того, как показывают проведенные исследования, окварцевание распространено значительно шире и является региональным процессом, в который оказались вовлеченными практически все

породы Криворожского железорудного района от подстилающих metabазитов и Саксаганских плагиогранитов до пород Криворожской серии.

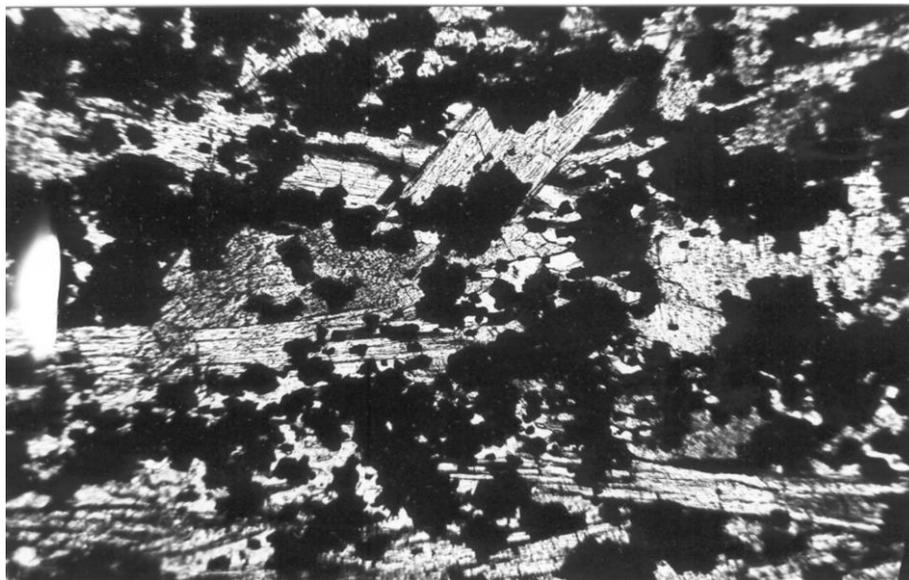


Рис. 3.13. Замещение гронерита (призматические сечения кристаллов светло-серого цвета со спайностью) магнетитом (черное) – следствие ремобилизации магнетита с его переотложением в зонах нарушения в силикатах, создающее иллюзию его позднего, метасоматического образования в железистых кварцитах. Железистый кварцит, рудник им. Фрунзе, скв. 9224, гл. 557 м. Шлиф, без анализатора, ув. 30

В подстилающих metabазитах резорбции кварцем подверглись гранат, роговые обманки (рис. 3.14), плагиоклазы, в Саксаганских плагиогранитах – плагиоклазы (рис. перечисленных выше минералов сопровождалось, естественно, сбрасыванием в растворы содержащихся в них элементов, из которых особого внимания заслуживают натрий и алюминий, т.е. те элементы, которые отсутствуют в карбонатах и кварце и привнос которых в породы железисто-кремнистой формации легче всего обнаружить именно в силу отсутствия этих элементов в исходном рудном веществе. Последующая судьба натрия и алюминия должна была зависеть, очевидно, от путей миграции содержащих их растворов. В трещинных зонах натрия и алюминий мигрировали бы совместно и вместе с кремнеземом служили бы материалом для образования альбита. Напротив, движение растворов в толще пород приводило бы к их разделению с образованием двух волн – передовой ощелачивания и тыловой – глиноземизации.



Рис. 3.14. Окварцевание роговой обманки в метабазитах, подстилающих породы Криворожской серии: Центральное Криворожье, уч. Скелеватский-магнетитовый, скв. 10453, гл. 610, 5 м. Без анализатора, ув. 40

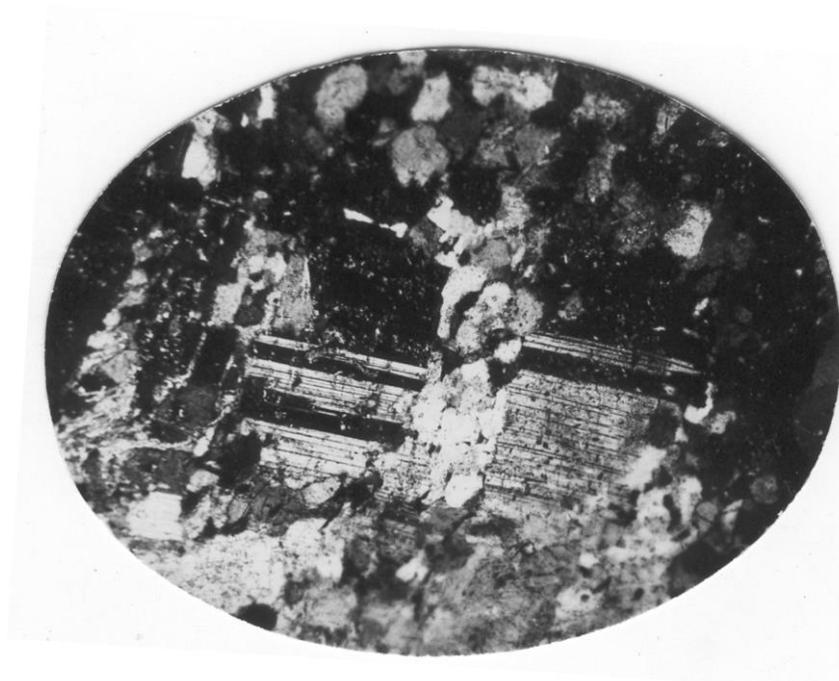


Рис. 3. 15. Окварцевание олигоклаза, Саксаганский плагиогранит. Рукдник Ингулец, скв. 6830, гл. 225 м. Шлиф, с анализатором, ув. 50

В связи с этим обращают на себя внимание следующие факты. В Центральном Криворожье регрессивный метаморфизм железисто-кремнистой формации проявился в виде двух последовательных стадий – ранней умеренного ощелачивания (Na) и поздней интенсивной хлоритизации (Al) при практически полном отсутствии альбитизации в трещинных зонах. В Северном Криворожье, наоборот, мощное развитие получила альбитизация в трещинных зонах, тогда как регрессивные процессы в толще железисто-кремнистой формации, в частности хлоритизация, выражены значительно слабее. Все это наводит на мысль о том, что ощелачивание и хлоритизация в Центральном Криворожье и альбитизация в Северном Криворожье суть две морфологические формы одного и того же процесса регрессивного метаморфизма, «вызванного» региональным окварцеванием пород фундамента и вышележащих толщ. Na-Al специализация растворов определялась химизмом резорбированных кварцем пород и слагающих их минералов – плагиоклазов, роговых обманок, гранатов и других натрий- и алюминийсодержащих фаз, морфология процесса – составом и свойствами пород железисто-кремнистой формации. В Центральном Криворожье, где к началу окварцевания в большом количестве сохранились железистые карбонаты, и породы еще не утратили пластичность, растворы двигались преимущественно сквозь толщу, вызывая в ней сначала ощелачивание, а затем хлоритизацию в соответствии с подвижностью названных элементов (показательно, что и зона гипергенного окисления железисто-кремнистой формации приурочена именно к Центральному Криворожью, т.е. той ее части, где несмотря на метаморфизм сохранились в наибольшем количестве склонные к окислению железистые карбонаты). В Северном Криворожье, где породы претерпели более высокий прогрессивный метаморфизм, и железистые карбонаты практически полностью исчезли, ухудшилась проницаемость пород, повысилась их жесткость, образовались трещинные зоны, в которые и устремились альбитизирующие растворы.

Факторы, осложняющие реконструкцию последовательности метаморфогенного минералообразования в железисто-кремнистой формации Криворожской серии. Преобразование минерального состава пород железисто-кремнистой формации, происходившее в процессе ее метаморфизма, сопровождалось рядом явлений, которые делают восстановление последовательности минералообразования неординарной задачей.

Более того, не будет преувеличением сказать, что железистые кварциты в петрографическом отношении – коварный объект, обладающий рядом специфических черт. Есть и другие обстоятельства, которые вносят дополнительные и очень важные осложнения в решение этой задачи.

Проблема эталонов. Петрография, как и другие геологические науки, выстраивается на системе эталонов – лабораторных и природных. В соответствии с

принципом историзма действие природных эталонов ограничено временем – эпохами, в которых эволюция геологических процессов условно принимается несущественной. В частности, действие современных эталонов распространяется на фанерозой, что может быть принято лишь в самом общем предварительном виде (с многочисленными исключениями типа человек – динозавр – трилобит и т.д.).

Ранний докембрий – принципиально отличная «эпоха», которая должна обслуживаться эталонами, созданными специально для геологического прошлого нашей Планеты. Однако такую задачу никто никогда не ставил. «По инерции» специалисты, в том числе петрографы, вопреки принципу историзма геологии продолжали и продолжают реконструировать ранний докембрий на основе современных генетических эталонов, антиисторических экспериментов и расчетов. В результате ранний докембрий оказался чем-то вроде современной эпохи. После того, как В.Е.Хаин словесно превратил серые гнейсы в ассоциацию тоналитов-трондьемитов-гранодиоритов [237 и др.], в раннем докембрии остался по существу один не вписывающийся в современную эпоху объект – железисто-кремнистые формации, распространенные на щитах всех континентов.

Отсутствие древних петрографических эталонов автоматически превращает результаты петрографического изучения, в данном случае железисто-кремнистых формаций, в самые обычные предположения. Действительно, как в отсутствие эталонов понять, что представляют собой их слагающие породы: первичные – вторичные? Если вторичные, то что они утратили и что приобрели, как восстановить утраченное и как не принять вторичное за первичное? Действительно, как, например, восстановить исчезнувшие в процессе метаморфизма фазы, например, железистые карбонаты? Как петрографическими методами проверить, действительно ли первичное рудное вещество железисто-кремнистых формаций было представлено гидроксидами железа, как считают многие исследователи, если реликтов гидроксидного железа на текущий момент в железисто-кремнистых формациях всех континентов ниже зоны окисления не обнаружено? Правомерно ли в отсутствие эталонов делать выводы о метасоматическом образовании железистых кварцитов, основываясь на структурных признаках замещения силикатов (куммингтонита, роговых обманок, диопсида и др.) магнетитом, которые действительно(!) имеют место? Разобраться в сути петрографического изучения железисто-кремнистых формаций стало возможным только после разработки элементно-геохимических методов реконструкции их природы, когда появилась возможность независимого корректного контроля, по крайней мере, дометаморфической и первичной формы рудного и нерудного вещества. Оказалось, что в петрографическом отношении железисто-кремнистые формации раннего докембрия действительно непростой объект. Суммируем самое важное.

Во-первых, с точки зрения законов логики познания признаки, выявляемые в процессе петрографического изучения пород вообще, железисто-кремнистых формаций в особенности (минеральный состав, структурные взаимоотношения минералов, и др.), относятся к категории внешних несущественных, т.е. таких, на основании которых в отсутствие эталонов делать генетические выводы некорректно!

Во-вторых, критерием объективности наших знаний является практика – контроль независимыми корректными методами. В сфере петрографии методов контроля на текущий момент нет. Бесконтрольность – вот главная причина многообразия взглядов на образование железисто-кремнистых формаций, основанных на петрографических исследованиях.

В-третьих, петрографические методы не обладают способностью восстанавливать исчезнувшие в процессе метаморфизма фазы. Именно этим и объясняется, что железистые карбонаты как первичная форма отложения железа по существу никогда не принималась во внимание в петрографических исследованиях в качестве таковой в тех формациях, в которых железистые карбонаты отсутствуют (Кольско-Карельская провинция и др.).

В-четвертых, большие трудности вызывает установление относительных возрастных соотношений минералов в шлифах в тех случаях, когда у минералов отсутствует спайность и/или не проявляется отдельность, и к ним не применимы самые строгие признаки замещения – нахождение индивидов одного минерала в трещинах спайности/отдельности другого, когда минералы обладают склонностью к перекристаллизации с утратой первичных возрастных соотношений, когда минералы нереакционноспособны, например магнетит, и т.п.

В-пятых, петрографически не охарактеризованными в породах железисто-кремнистых формаций остаются такие явления как эволюция структурных взаимоотношений минералов, явления избирательного замещения минералов, выпадение отдельных фаз метаморфогенного минералообразования вплоть до полного выпадения прогрессивной – регрессивной стадий, и невнимание к этим явлениям со стороны исследователей также ведет к противоречивым выводам по обсуждаемой проблеме. Так, например, на ранней стадии метаморфизма, когда в железистых кварцитах еще много сидерита и нет или мало амфиболов, магнетит заключен в сидеритовой матрице и не обнаруживает признаков замещения амфиболов, но по мере уменьшения количества карбонатов признаки замещения амфиболов магнетитом становятся более отчетливыми и многочисленными (см. рис. 3.13), что и используется рядом исследователей для обоснования метасоматического образования железисто-кремнистых формаций. И дело не только в отсутствующих природных эталонах метасоматического образования железистых кварцитов. Подобной интерпретации петрографических наблюдений противоречит

контролируемая элементно-геохимическая тождественность железистых кварцитов вне зависимости от их минерального состава (сидеритовые – магнетитовые и др.).

Осложнения также вносит наложение регрессивного по времени метаморфизма на железисто-кремнистые породы, содержащие в своем составе железистые карбонаты, магнезиально-железистые амфиболы и гранат, которое обычно сопровождается избирательным замещением железистых карбонатов хлоритом, стильпномеланом и др. другие ранние силикаты остаются свежими с редкими и обычно слабо проявленными признаками замещения регрессивными по времени слоистыми силикатами. В результате этого процесса идиоморфные и практически свежие кристаллы куммингтонита, граната оказываются в хлоритовой, стильпномелановой и т.д. матрице, и исследователям в этом случае ничего другого не остается, как ошибочно связывать образование амфиболов и граната с преобразованием этих слоистых силикатов.

Еще один крайне важный процесс описываемого типа – замещение железистых карбонатов кварцем при неполном замещении сидерита магнетитом (реальность этого процесса следует из материалов элементно-геохимической реконструкции), в результате которого вокруг зерен магнетита в плоскости напластования сначала появляются кварцевые дворники, а затем при усилении процесса магнетит оказывается в кварцевой рубашке. Вместе с этим утрачиваются последние и не очень убедительные петрографические признаки замещения железистых карбонатов магнетитом. Большую путаницу в реконструкцию вносят также явления выпадения в процессах метаморфизма отдельных фаз и даже стадий минералообразования и, в частности, наложение продуктов регрессивного по времени метаморфизма на практически неметаморфизованные породы, создающие иллюзию прогрессивного процесса. Действительно, как установить, с какой стадией связано образование хлорита в сидерит-хлоритовой породе, если в ней заведомо нет минералов прогрессивного метаморфизма (см. рис. 3.10)? Автор считает весь хлорит (и другие слоистые силикаты) продуктом регрессивного минералообразования по следующим причинам: 1) в тех шлифах, в которых есть и хлорит и куммингтонит, хлорит во многих случаях образует явные каймы вокруг кристаллов куммингтонита, проникает он в этот минерал и по трещинам спайности, 2) есть шлифы, в которых взаимоотношения этих минералов недостаточно отчетливы, но нет шлифов, в которых были бы налицо признаки замещения хлорита куммингтонитом, 3) углекислотная среда, создаваемая карбонатами, будет препятствовать раннему образованию хлорита и других слоистых силикатов.

В-шестых, имеют место случаи, когда исследователи признаки, наблюдаемые в зонах нарушений, необоснованно переносят на породы в ненарушенном залегании [130 и др.].

В-седьмых, ряд ошибочных петрографических положений по проблеме связаны с порочной логикой мышления «от формы к содержанию» (при отсутствии эталонов). Именно к этому типу заключений относятся представления «специалистов» о существовании в железистых кварцитах Кривого Рога, КМА и др. псевдоморфоз магнетита по железистым карбонатам, кривой слоистости (за которую принимают диагональные тектонические смещения), знаков ряби (с которой отождествляют микрослоистость), реликтов цианобактерий, сине-зеленых водорослей и водорослевых структур (район оз.Верхнего

В-восьмых, нельзя обойти вниманием маленькие петрографические хитрости тех геологов, которые на основании изучения магнетитовых и гематит-магнетитовых кварцитов пишут об их образовании за счет отсутствующих реликтов гидроксидов железа.

В целом с применением петрографических методов к железисто-кремнистым формациям с целью реконструкции их первичной природы возникает ситуация, похожая на попытки определения абсолютного возраста докембрийских объектов K/Ar методом, которые, как известно, окончились неудачно именно в силу ограниченных возможностей этого метода в приложении к метаморфическим породам (причина – потеря образцами/привнос в образцы аргона в процессе метаморфизма). В том, что дело обстоит именно так, стало ясно в сравнении с более надежными методами – уран-свинцовым, свинец-свинцовым и др. Точно также потребовались более корректные элементно-геохимические методы, чтобы в сравнении с ними стали ясны ограниченные возможности реконструкции древнейших объектов Планеты петрографическими (петрохимическими и др.) методами.

Автор отказался от привлечения методов парагенетического анализа минеральных ассоциаций к породам железисто-кремнистых формаций по следующим причинам: 1) отсутствию эталонных парагенетических минеральных ассоциаций, 2) отсутствию критериев одновременного, тем более равновесного образования минералов – более того, в открытой системе, к которой относятся и Земля, одновременное образование минералов невозможно, запрещено, 3) порочной практике выделения минеральных парагенетических ассоциаций, основанной на тесноте пространственного сонахождения минералов в породах (пространственное сонахождение минералов – внешняя форма связи, парагенезис – существенная, внутренняя форма связи; в их единстве определяющей формой является генетическая/парагенетическая, а не наоборот, как это распространено на практике) [27]. То, к чему приводит подобная порочная практика выделения минеральных парагенезисов, можно проиллюстрировать на примере «парагенезисов» с участием кварца и магнетита/гематита – минералов-антагонистов, свойства которых диаметрально противоположны (см. работы Н.П.Семенов [189, 190], А.Глаголева [92], П.Горяинова

и др.; более того, есть работы, в которых «парагенезис» кварца и магнетита, кварца, магнетита и др. предлагаются в качестве геотермометров, геооксометров [234, с. 186, 188 и др.], изотопно-кислородных геотермометров [257, 271; и др.], 4) результаты парагенетического анализа минералов железисто-кремнистых формаций опровергаются материалами элементно-геохимической реконструкции дометаморфической и первичной природы рудного и нерудного вещества формаций (см. раздел 3.3).

3. Принципы и методы элементно-геохимической реконструкции дометаморфической природы рудного вещества железисто-кремнистых формаций раннего докембрия

Как было сказано выше, наши знания базируются на системе эталонов – лабораторных (оптических, спектральных, химических, изотопных и др.) и природных (известное царство минералов, и др.). Соответственно разделим все явления природы на две условные группы: (1) явления, для которых известны природные эталоны (например, упомянутое выше царство минералов), и 2) явления, для которых природные эталоны неизвестны. Последней группе принадлежат, очевидно, железисто-кремнистые формации раннего докембрия.

При изучении объектов первой группы, например в случае определения минералов какой-либо породы в шлифах под микроскопом, мы обычно сводим задачу к описанию совокупности их внешних признаков – схемы абсорбции, наличию или отсутствию спайности, знаку удлинения и т.п. Подобный подход оправдан именно в силу наличия соответствующих природных эталонных оптических характеристик минералов и базирующемся на этом знании тех внешних признаков, которые надежно определяют изучаемое явление в той или иной конкретной обстановке. Однако он не гарантирует от ошибок, особенно в случае труднодиагностируемых явлений, поэтому исследователи, по возможности, стремятся к выявлению в изучаемых объектах существенных, внутренних признаков.

Совершенно иначе обстоит дело с изучением объектов второй группы, включающей железисто-кремнистые формации раннего докембрия. До тех пор, пока не будет выявлен или создан эталон (эталон) названных формаций, использовать для реконструкции их дометаморфической и первичной природы внешние признаки и внешние пространственные формы связи нельзя! (нельзя в том смысле, что их использование автоматически превращает результаты исследований в самое обычное, малодостоверное предположение). Речь, в частности, идет о таких признаках как тектоническое положение, залегание среди предполагаемых осадочных или вулканогенных пород, форма тел, минеральный и петрохимический состав и состав стабильных изотопов, особенности пространственного

распределения минералов (слоистость и т.п.) и т.д. Это объясняется тем, что мы не знаем истинную природу железисто-кремнистых формаций, т.е. моногенны они или полигенны, отложение железа происходило в одной или нескольких минеральных формах и какой (каких), источник железа, как получилось, что в рамках одной формации оказались совмещенными в планетарных количествах минералы антагонисты – кварц и магнетит, кварц и гематит, какой набор внешних признаков обеспечивает надежность реконструкции в той или иной конкретной обстановке. Наконец, не следует забывать и о том, что в процессе метаморфизма и его сопровождающей тектоники одни внешние признаки могут исчезать (и они действительно исчезают!), другие, наоборот, появляться (и они действительно появляются!). Если это не учитывать, результаты в виде обилия гипотез образования железисто-кремнистых формаций не замедлят сказаться. Поэтому перед исследователями в области изучения железисто-кремнистых формаций стоит совершенно другая задача – задача создания или выявления эталона (эталонов) их дометаморфической и первичной природы, а это значит, что реконструкции должны основываться в данном случае на выявлении только существенных внутренних признаков железисто-кремнистых формаций.

Как найти такие признаки, как установить, что они являются существенными? – только на практике, ибо практика единственный (относительный, но не абсолютный!) критерий объективности наших знаний. В отличие от современной эпохи в докембрии искомые признаки «не лежат на поверхности» объектов. Усложнения вносят: 1) эволюция геологических образований в истории Земли, 2) метаморфизм, 3) фрагментарность, 4) ограниченное вскрытие железисто-кремнистых формаций горными выработками, недостаточное для непосредственного прослеживания фациальных переходов, и т.п. Это предъявляет особые требования к реконструкциям вещественной природы железисто-кремнистых формаций. Чтобы подойти к пониманию того, какие методы должны быть взяты исследователями на вооружение, рассмотрим следующий пример (первый опыт в этом направлении был сделан в работе [227]). Предлагается осадочный вариант образования железисто-кремнистых формаций, ибо последующий анализ покажет требуемую достоверность именно этой гипотезы. Следует также заметить: с точки зрения логики познания нет необходимости рассматривать все возможные или наиболее вероятные гипотезы образования железисто-кремнистых формаций. Необходимость требует другого – исследования должны проводиться в соответствии с требованиями законов логики познания.

Эти требования в общем виде можно свести к следующим положениям: 1) реконструкции вещественной природы железисто-кремнистых формаций должны основываться на выявлении внутренних, существенных признаков, 2) методы их выявления и соответствующие им критерии должны отвечать требованиям логики

познания, 3) результаты исследований должны быть контролируемые независимыми корректными критериями.

Итак, пусть будут даны образцы гидроксидной осадочной железной руды и осадочного сидерита (из любых месторождений) – это как раз те предполагаемые основные формы рудного вещества, вокруг первичности которых ведется непрекращающаяся дискуссия. Прежде всего следует отдать фрагменты этих руд на какой-нибудь анализ, например спектральный, с целью последующего определения в них содержания элементов-сорбатов: V, Cr, Co, Ni, TR, Y, Sc и др., а оставшиеся образцы просто нагреть – так, чтобы гидроксиды железа превратились в гематит, а сидерит – в магнетит (соответствующие реакции приведены ниже):



По завершению реакций отдадим фрагменты гематита и магнетита на тот же анализ и определение тех же элементов, а из них самих сделаем шлифы и будем смотреть на гематит и магнетит в микроскоп. И сколько мы не смотрели бы на них в микроскоп, установить, за счет каких продуктов они образовались, нельзя. Дело в том, что и магнетит, и гематит полигенны. Так, например, гематит можно получить не только из гидроксидов железа, но и нагреванием сидерита в несколько более окислительных (по сравнению с современной атмосферой) условиях, то же относится к железистым силикатам типа шамозита, тюрингита. Гематит можно также получить путем взаимодействия раскаленных паров хлорного железа с водой, и т.д. Сказанное в равной мере относится и к магнетиту. Этот пример приведен по той простой причине, что свыше 75% железистых кварцитов раннего докембрия слагается магнетитовыми и гематит-магнетитовыми кварцитами, т.е. теми самыми, глядя на которые в обнажениях, в керне скважин, в шлифах под микроскопом, установить их природу геологическими и петрографическими методами нельзя – прежде всего нет соответствующих древних эталонов, а как в отсутствие эталонов и методов контроля убедиться в том, что геологические и петрографические наблюдения верны?

Не внесет ясность и изотопно-кислородный метод. Нет соответствующих древних изотопных эталонов. Следовательно, мы не знаем ни форму (формы) отложения железа, ни исходный изотопный состав содержащегося в них кислорода. При этом конечный результат термической диссоциации (изотопный состав кислорода магнетита и гематита) будет зависеть не только от изотопного состава кислорода неизвестного исходного вещества, но и от кинетики процесса, сопровождающегося в одном случае отделением углекислоты, а в другом – воды. И поскольку нет ни изотопных эталонов, ни внутреннего контроля изотопной информации, то как установить, какой интерпретации изотопного состава отдать предпочтение?

Уместно подчеркнуть: на текущий момент коллоидные гидроксиды железа ниже зоны окисления не обнаружены ни в одной железисто-кремнистой формации Мира! Поэтому гипотеза коллоидной гидроксидной природы рудного вещества железисто-кремнистых формаций в рамках возможностей геологических, петрографических и изотопно-геохимических методов по-прежнему остается гипотезой, какой она и была с самого начала своего возникновения.

Продолжим наш пример и перейдем к группе элементов-сорбатов – As, V, P, B, Sb, гидроксидов железа, так и сидерита, все перечисленные элементы, за исключением, быть может, только самых летучих, перейдут в твердую фазу – или в виде изоморфной, или в виде механической примеси. Однако между их содержанием в карбонатах, с одной стороны, и гидроксидах железа – с другой, существует контрастное различие, которое по указанным ниже причинам будет закреплено и в продуктах термической диссоциации. Это объясняется следующими данными: 1) V, Cr, As, Au, Mo, W и ряд других элементов карбонатов не образуют и концентрироваться в сидерите не должны, 2) растворимость карбонатов Co выше, а Ni – значительно выше растворимости сидерита, и если принять во внимание, что кларки этих элементов на три порядка ниже кларка железа, нетрудно прийти к выводу о том, что достижение произведения активностей в случае карбонатов Co и Ni и их соосаждение с сидеритом – явление исключительное, 3) ряд элементов образуют карбонаты, но в этой форме не образуют изоморфных смесей с Fe^{2+} (Ag, Th, Sb, Bi, и т.д.), минеральную форму они образуют не в кларковых, а только в рудных системах, т.е. в условиях резко повышенных концентраций (бастнезит и др.), 5) коллоидные гидроксиды железа – активные сорбенты (активная поверхность гидроксидов/оксидов железа в океанических конкрециях составляет в среднем $220 \text{ м}^2/\text{г}$, а в момент образования гидроксидов железа эта величина достигает $600 \text{ м}^2/\text{г}$), и по сравнению с ними карбонаты можно рассматривать в качестве «несорбирующей» среды. Все это приводит к тому, что содержание указанных выше элементов в карбонатах и гидроксидных железных рудах различается в среднем на 0,5-2,5 порядков! Помимо этого, термическая диссоциация должна еще больше усилить это различие в результате автообогащения – при различном исходном содержании элементов-сорбатов за счет потери газовой фазы (в одном случае H_2O , в другом – $CO_2 + CO$). Таким образом, низкое – нижекларковое – содержание элементов-сорбатов в магнетите будет свидетельствовать об его образовании из сидерита, а резко повышенное против кларков содержание по крайней мере 3-5 элементов той же группы в гематите – об образовании из гидроксидов железа. Поэтому в том случае, если

процесс метаморфизма протекал по принципу термической диссоциации или носил изохимический характер, элементно-геохимические методы оказываются единственно пригодными для восстановления дометаморфической природы рудного вещества магнетитовых и гематит-магнетитовых кварцитов раннего докембрия.

Однако имеется ряд данных, которые показывают, что роль термической диссоциации в процессах метаморфизма железисто-кремнистых формаций едва ли была существенной. Об этом, в частности, свидетельствуют вариации содержания железа и ряда других компонентов по простиранию в пределах одного слоя образца стандартного размера, т.е. на протяжении 5-10 см. Кроме того, мелко-крупнозернистые структуры железистых кварцитов, контрастные фронты замещения, обилие субнормальных к слоистости микропрожилков, а также сидероплезитовых, кварцевых и т.п. прожилков и жил – признаки, указывающие на участие в процессах метаморфизма флюидной фазы, иначе говоря, на приоткрытость железисто-кремнистых формаций как системы в целом. В этом случае реконструкционные возможности всех методов должны в той или иной степени ухудшиться. На пути применимости изотопно-кислородного метода окажется еще одно неизвестное – эволюционирующий изотопный состав кислорода водного флюида. Исчезновение минералов в процессе метаморфизма, явления перекристаллизации минералов, переотложение вещества из областей повышенного давления в области пониженного давления (кварц, карбонаты и др.) и т.п. приведут к утрате железистыми кварцитами и сопряженными с ними породами первичных структурных взаимоотношений минералов и появлению новых, вторичных. Поэтому неконтролируемое применение геолого-петрографических методов к таким породам может привести и на практике действительно приводит к полному искажению существа вещественной природы железисто-кремнистых формаций, механизма их образования и процессов метаморфизма (таковы, в частности, истоки группы гипотез метасоматического образования железистых кварцитов раннего докембрия). Приоткрытость системы может, естественно, сказаться и на поведении перечисленных выше элементов-сорбатов. Поскольку же индикаторными свойствами обладает большое количество элементов (свыше нескольких десятков) и поскольку по подвижности элементы-индикаторы неравноценны, сравнительное изучение закономерностей их распределения позволяет, во-первых, оценить степень нарушенности системы и, во-вторых, выявить те элементы, которые в данной физико-химической обстановке вели себя наиболее инертно. Следовательно, если и существуют критерии дометаморфической природы рудного вещества железисто-кремнистых формаций, то их следует искать именно в сфере элементной геохимии.

Возможность применения элементно-геохимических методов к железисто-кремнистым формациям с целью реконструкции природы рудного протовещества (гидроксиды железа – сидерит) основана: 1) на уникальной природе конечных членов железисто-кремнистых формаций (железистых кварцитов), заключающейся в том, что они являются сочетанием по существу двух (не считая кислорода) геохимически совершенно различных элементов – кремния и железа, причем в такой минеральной форме (кварц – сидерит, магнетит, и т.д.), в какой проявление свойств одного не затушевывает проявление свойств другого, 2) на геохимической контрастности с одной стороны, минеральных форм железа (сидерит – гидроксиды/оксиды железа – сульфиды железа – силикаты железа), а с другой – минеральных форм кремния (кварц – силикаты) в зависимости от минеральных форм железа (карбонаты – гидроксиды/оксиды – сульфиды железа).

Эта контрастность проявляется, во-первых, в том, что железо в гидроксидной форме – активный сорбент (активными сорбентами также являются водные силикаты железа типа шамозита, гетит, а в дисперсной форме – гематит и даже магнетит [251, 265, 375, 380; и др.]), и поскольку стерильных систем в природе нет и не могло быть в прошлом, среди супергруппы элементов-сорбатов (см. выше) всегда, в любой геологической системе должно найтись 3-5 элементов и более, которые своим резко повышенным содержанием являются железистые карбонаты. Поэтому индикаторными свойствами обладают не отдельные элементы или группы элементов, а все элементы, накапливающиеся в гидроксидных железных рудах экзогенного происхождения сорбционным путем или путем образования труднорастворимых соединений с Fe^{3+} в сочетании с лимитирующими свойствами минеральных форм железа, а именно: 1) в гидроксидных железных рудах любого возраста, тектонического положения и т.п. не может быть низких содержаний всех элементов-сорбатов, 2) в карбонатных железных рудах не должно быть повышенного содержания элементов этого типа. **В таком понимании сорбционный критерий приобретает вневременной характер**, поскольку в его основе лежит использование свойств, неотъемлемо связанных с веществом во всей области его существования [23, 25 и др.].

Позднее автор предложил еще один критерий сорбционной емкости, в основу которого положено сходство уровней концентрации элементов-сорбатов в гидроксидно-оксидных железных рудах экзогенного происхождения и осадочных углеродистых сланцах и отсутствие такого сходства с уровнем концентрации элементов-сорбатов в железистых кварцитах любого абсолютного возраста. Последнее возможно только в том случае, если отложение железа железистых кварцитов происходило в негидроксидной форме.

Геохимическая контрастность экзогенных железных руд различного минерального состава проявляется, в том, что карбонатные железные руды, сопровождаемые обычно кварцем (не силикатами!), характеризуются аномально низкой величиной литий-магниевого отношения, свойственной карбонатным породам вообще, тогда как гидроксидно-оксидным (и сульфидным) железным рудам, сопровождаемым обломочными диа- и сингенетичными силикатами, присущ значительно более высокий уровень этого отношения – на порядок и выше (до 2,5 порядков!). Различный минеральный состав железных руд в данном случае обусловлен особенностями выветривания силикатов в условиях углекислотной атмосферы, необходимой для образования хемогенных карбонатов, а именно: 1) эффективное выветривание силикатов является следствием значительно более высокой силы угольной кислоты по сравнению с ортокремневой, 2) выветривание силикатов сопровождается образованием двух групп соединений: а) бикарбонатов Ca, Mg, Mn, Fe (в последнем случае в бескислородной среде) и др., б) геля $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ как конечного продукта преобразования ангидрита ортокремневой кислоты, вытесняемого ангидритом углекислоты, в) в условиях углекислотной атмосферы образование силикатов в силу указанной выше причины запрещено. Литий не входит в магний- и железосодержащие карбонаты (магнезит, доломит, сидероплезит, сидерит) и в гель $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, чем и объясняется аномально низкая величина $1000\text{Li}/\text{Mg}$ отношения в карбонатных железных рудах ($<1,0$, в среднем около $0,5$). Напротив, в составе гидроксидно-оксидных железных руд всегда присутствуют силикаты – преимущественно обломочные (в условиях углекислотной атмосферы), или обломочные и диа- и сингенетичные (в условиях неуглекислотной атмосферы), в которые литий охотно входит, замещая близкий к нему по величине ионного радиуса магний ($2\text{Mg} \leftarrow \text{Li} + \text{Al}$, и др.). Поэтому гидроксидно-оксидные железные руды отличаются от карбонатных, как правило, резко повышенной величиной отношения $1000\text{Li}/\text{Mg}$ ($>1,0$: от 2-30 до 200-300 и более, в среднем выше $5,0$). Причины этого различия кроются, по-видимому, с одной стороны в особенностях кристаллохимии магнийсодержащих силикатов и карбонатов и с другой – в характере растворимости соответствующих соединений Li и Mg. Так или иначе, важно одно: это различие присуще указанным минеральным формам во всей области их существования, поэтому оно может быть использовано в качестве критерия разбраковки вещественной природы железных руд **независимо от их абсолютного возраста**, тектонического положения и т.п. Величина отношения $1000\text{Li}/\text{Mg} \sim 1,0$ принимается в качестве граничного значения, отделяющего карбонатные породы и карбонатные железные руды от гидроксидно-оксидных железных руд экзогенного происхождения.

Предложенные геохимические критерии обладают важными практическими достоинствами: 1) они базируются на признаках, определяемых современными методами в лабораториях большинства производственных и научных центров страны (абсолютное содержание элементов-индикаторов), 2) им свойственна высокая степень контрастности, 3) они устойчивее к процессам метаморфизма по сравнению с геологическими, петрографическими, петрохимическими и другими критериями и теоретически полностью сохраняют свою эффективность даже в случае 100% термического разложения железистых карбонатов, гидроксидов железа и водных силикатов железа, 4) в их основу положены свойства, не зависящие от геологического времени, а по достоинству относящиеся одновременно к категории внутренних, существенных, тем самым исключается проблема поисков соответствующих древних эталонов, 5) перечисленные критерии, вместе взятые, обеспечивают требуемый контроль результатов исследований на практике.

Однако реальная эффективность предлагаемых геохимических критериев будет зависеть также от степени изменения железисто-кремнистых формаций под влиянием наложенных процессов. Во всех регионах Мира железисто-кремнистые формации залегают среди метаморфизованных пород и в большинстве случаев сами содержат типичные метаморфические минералы, такие как амфиболы, гранат, и т.д. Поэтому наибольшие возможные изменения железисто-кремнистых формаций следует, очевидно, связывать с метаморфизмом.

От современных объектов железисто-кремнистые формации, помимо метаморфизма, отличаются древностью происхождения. Поэтому в простейшем случае реконструкцию дометаморфической природы рудного вещества формаций можно образно уподобить решению одного уравнения с двумя неизвестными: $Z = f(x, y)$, где одно неизвестное – эволюция геологических образований в истории Земли, второе – метаморфизм. Как известно из математики, уравнения такого вида решаются лишь при условии дополнительных ограничений. Такими дополнительными ограничениями и выступают свойства вещества/среды, не зависящие от геологического времени, а по достоинству относящиеся к категории внутренних, существенных. Эти свойства охарактеризованы выше. Их использование позволяет свести данное уравнение к уравнению с одним неизвестным – метаморфизмом.

Дополнительные упрощения могут быть достигнуты чисто практическим приемом – путем подбора железисто-кремнистых формаций с наилучшей сохранностью и вскрытых горными выработками ниже зоны окисления. Практикой установлена зависимость их сохранности от возраста: чем моложе формации (архей → ранний протерозой), тем в общем случае они протяженнее и мощнее, полнее их полиритмичные разрезы, ниже

степень метаморфизма слагающих их пород или больше пород с низкой степенью метаморфизма вплоть до сидеритовых кварцитов (формация Айрон-Ривер, Канадский щит; Центральное Криворожье, Украинский щит и др.). Следовательно, начинать изучение железисто-кремнистых формаций логично от раннего протерозоя к раннему архею. Так сложилось, что автор начал изучение железисто-кремнистых формаций с самого простого и в тоже время представительного объекта европейского докембрия – раннепротерозойской железисто-кремнистой формации Кривого Рога. Длина формации от г. Никола-Козельска до г. Желтые воды около 100 км, мощность в центральной части структуры до 800 м, иногда более, разрез содержит до 14 ритмообразующих силикатных и железистых горизонтов мощностью от десятков до первых сотен метров, в этой же части структуры распространены породы самой низкой степени метаморфизма вплоть до биминеральных сидеритовых кварцитов. На всем протяжении формация вскрыта структурными скважинами, карьерами, на отдельных рудниках – шахтами.

Есть еще одно упрощение, благоприятствующее применению в реконструкционных целях методов элементной геохимии. Дело в том, что в центре дискуссии о происхождении железисто-кремнистых формаций оказались гидроксиды железа и железистые карбонаты, т.е. те минеральные формы, которые обладают наибольшей контрастностью именно в сфере элементной геохимии.

Имея в виду вышесказанное, к объектам, наиболее благоприятным для реконструкции природы их рудного и нерудного вещества, помимо железисто-кремнистой формации Кривого Рога, следует отнести прежде всего раннепротерозойские железисто-кремнистые формации оз. Верхнего (Канадский щит), в меньшей степени – аналогичные формации бассейна Хамерсли в Зап.Австралии и ряд других. В целом невысокой степенью метаморфизма характеризуется и самая древняя железисто-кремнистая формация Исуа в Зап.Гренландии (абс. возраст ~3,75 млрд лет), в составе которой еще сохранились железистые карбонаты.

Приступая к практической реконструкции дометаморфической природы рудного вещества конкретных железисто-кремнистых формаций, геолог должен, во-первых, располагать знанием уровня концентрации элементов-индикаторов (элементов-сорбатов, лития и магния) в экзогенных железных рудах различного минерального состава, тектонического положения, абсолютного возраста и т.п., и карбонатных породах и карбонатных железных рудах, во-вторых, на те же элементы проанализировать основные разновидности железистых кварцитов (сидеритовые, магнетитовые, гематит/мартит-магнетитовые, тонко-широкослоистые и т.п.) для решения следующих задач: 1) выяснения однородности распределения элементов-индикаторов, 2) оценки уровня их концентрации в

сравнении с аналогичными данными для гидроксидно-оксидных железных руд, с одной стороны, и карбонатных пород и руд – с другой.

В соответствии со сказанным было выбрано более 20 элементов (V, Cr, Co, Ni, TR, распределения в породах железисто-кремнистых формаций пяти железорудных районов. Элементы подбирались таким образом, чтобы полученная по ним информация позволяла контролируемо судить не только о природе исследуемых руд, но и важнейших условиях их образования. Полученные результаты и обоснование эффективности предложенных выше элементно-геохимических критериев разбраковки природы рудного вещества излагаются пораздельно по группам элементов.

.3.1. Сорбционная емкость как критерий карбонатной природы рудного вещества железисто-кремнистых формаций

Для обоснования эффективности сорбционных критериев карбонатной/негидроксидной природы рудного вещества железисто-кремнистых формаций и с учетом аналитических возможностей выбраны следующие элементы: V, Cr, Co, Ni, TR, Sc, U, Th, P, B, F, As, Sb, Bi. Большой эффективностью должен обладать Mo, но из-за аналитических трудностей его определения в железных рудах этот элемент опущен. Mn, Ge, Zn и Pb исключены по причине их предполагаемой возможной двойственности концентрации как в гидроксидах железа, так и в карбонатном веществе. Ti в данном контексте вообще неинформативен.

Индикаторная роль ванадия, хрома, кобальта и никеля

В реконструкции природы железисто-кремнистых формаций ванадию, хромю, кобальту и никелю отводится особое место. Это объясняется, во-первых, тем, что в одних процессах они тесно связаны с железом, тогда как в других происходит их разобщение, и для разбраковки природы древних железных руд именно эти нюансы геохимии играют исключительно важную роль, во-вторых, немаловажное значение имеет достаточно широкая изоморфная смесимость железа с этими элементами, облегчающая преемственность состава руд в процессах метаморфизма.

Перечисленные выше элементы входят в геохимическую группу семейства железа и, в свою очередь, совместно со скандием и медью принадлежат переходным металлам первой серии (с частично заполненной 3d оболочкой в основном состоянии свободного атома, кроме меди, или в форме химически главных ионов, кроме скандия). Исходные сведения по геохимии ванадия, хрома, кобальта и никеля приведены в табл. 3.2. Равновалентные формы имеют сходные радиусы ионов, что вместе с другими близкими

свойствами создает благоприятные условия для их низкотемпературного изоморфизма с железом. В частности, экспериментальными исследованиями установлена непрерывная серия твердых растворов в системе $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ [142]. Большой изоморфной емкостью также обладают структуры лепидокрокита, гетита, железистых силикатов.

Таблица 3.2

Некоторые геохимические характеристики ванадия, хрома, кобальта и никеля

Параметры	V	Cr	Co	Ni
1	2	3	4	5
Валентные состояния и кислотно-основные свойства оксидов [174]	(V ²⁺), осн. V ³⁺ , осн. V ⁴⁺ , амф. V ⁵⁺ , кисл.	(Cr ²⁺), осн. Cr ³⁺ , амф. Cr ⁶⁺ , кисл.	Co ²⁺ , осн. Co ³⁺ , осн. (Co ⁴⁺)	(Ni ¹⁺), осн. Ni ²⁺ , осн. (Ni ³⁺), кисл. (Ni ⁴⁺), кисл.
Радиусы ионов, r _i , Å	V ³⁺ 0,67 V ⁴⁺ 0,61 V ⁵⁺ 0,4	Cr ³⁺ 0,64 Cr ⁶⁺ 0,35	Co ²⁺ 0,78 Co ³⁺ 0,64	Ni ²⁺ 0,74
Кларки, г/т [73]	90	33	13	58
Содержание в реках (растворенная форма), мкг/л: СССР [99] Северная Америка [99]	1,0 0 (0-6,7)	1,0 5,8 (0,72-84)	0,3 0 (0-5,8)	2,5 10 (0-71)
Соотношение основных форм миграции в речном стоке [128]	Во взвесах >> растворенной форме	Во взвесах >> растворенной форме	Во взвесах >> растворенной форме	Во взвесах > растворенной форме
Содержание в морях и океанах (растворенная форма, нмоль.кг ⁻¹), [266 и др.]	20-40	2-5	≤ 0,1	2-12
Основные формы нахождения в морской воде [266 и др.]	HVO ₄ ²⁻ H ₂ VO ₄ ⁻ NaHVO ₄ ⁻	CrO ₄ ²⁻ Cr ³⁺ ; Cr(OH) ₂ ⁺ Cr(OH) ₃ ⁰	Co ²⁺ CoCl ⁺ CoCO ₃	Ni ²⁺ NiCl ⁺ NiCO ₃
Карбонатные формы, произведения активностей [155]	Не образует	Не образует	CoCO ₃ , 10 ^{-9,83}	NiCO ₃ , 10 ^{-6,88}
Сравнительная эффективность сорбции: 1 – оксидами и гидроксидами железа 2 – оксидами и гидроксидами марганца [335 и др.]	+++ +	+ +++	+ +++	++ +++
pH осаждения гидроксидов из разбавленных р-ров: Me ²⁺ Me ³⁺		5,1	6,8	6,7

1	2	3	4	5
Окислительный потенциал реакций, В (в кислой среде): $Me \rightarrow Me^{2+} + 2e$ $Me^{2+} \rightarrow Me^{3+} + e$ $Me^{3+} + H_2O \rightarrow MeO_2^+ + 2H^+ + e$ $2Me^{3+} + 7H_2O_2 \rightarrow Me_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e$	-0,255 +0,337	+1,33	-0,48 +1,82	-0,45 -

По сравнению с железом, занимающим по распространенности в Земной коре четвертую позицию, кларки ванадия, хрома, кобальта и никеля «в среднем» на три порядка ниже. В зоне гипергенеза малоподвижны, о чем свидетельствует их крайне низкое содержание в речной воде: ванадий и хром наиболее подвижны в высшем валентном состоянии, кобальт и никель – в низшем (бикарбонатной форме). Исследования показывают, что основная масса ванадия, хрома, кобальта и никеля поступает в моря и океаны со взвесями и коллоидами, и только у никеля баланс обеих форм близок к единице. Содержание всех элементов в водах морей и океанов крайне низкое, что свидетельствует о существовании эффективного механизма их извлечения в осадки. В отличие от железа, для которого карбонатная форма одна из основных, ванадий и хром карбонатов не образуют, а карбонаты кобальта и особенно никеля имеют исключительно второстепенное значение.

При этом произведение активностей карбоната железа ($10^{-10,54}$) ниже произведения активностей карбоната кобальта ($10^{-9,83}$) и значительно ниже – карбоната никеля ($10^{-6,88}$). В водной углекислотной системе железо, кобальт и никель образуют бикарбонаты с той разницей, что бикарбонат железа устойчив в бескислородной среде, бикарбонат кобальта сохраняет стабильность в слабо-умеренно окислительных, а бикарбонат никеля – и в окислительных условиях. Это, а также различная растворимость карбонатов железа, кобальта, никеля и разница в кларках между железом, с одной стороны, и кларками кобальта и никеля – с другой, создают благоприятные возможности для разделения этих элементов в природных условиях. В частности, в углекислотной окислительной системе разделение элементов будет осуществляться за счет самой возможности образования бикарбонатов и их различной устойчивости к окислению кислородом, а в углекислотной бескислородной системе – за счет различной растворимости карбонатов железа, кобальта и никеля и градиента в концентрациях, обусловленного их кларками (Fe ÷ Co, Ni, см. табл. 3.2).

Совершенно иначе протекают экзогенные процессы в современных и близких к ним условиях (кислородная атмосфера с низким содержанием углекислоты). В этом случае гидролиз железо- и марганецсодержащих соединений и окисление низших валентных

форм этих металлов приведут к образованию гидроксидов железа и марганца, которые, являясь эффективными сорбентами, будут энергично извлекать из природных вод ванадий, хром, кобальт и никель и в соответствующих условиях концентрировать их до содержания на один-два порядка и более кларка.

Именно с сорбцией исследователи связывают такие явления как самоочищение природных вод от этих и многих других металлов и взаимосвязанное с ним накопление тех же самых элементов в металлоносных осадках, пресноводных и океанических конкрециях и т.п. На практике это свойство гидроксидов используется, в частности, для количественного извлечения ванадия, хрома, кобальта и т.д. из природных вод с целью их последующего определения. Учиывая роль, какую сорбция играет в экзогенном рудообразовании, следует остановиться на некоторых аспектах этого явления более детально.

Экспериментальные исследования. Сорбции ванадия, хрома, кобальта и никеля на гидроксидах железа (и марганца) и ее роли в природных процессах посвящено большое количество работ. В своей основе они базируются на данных экспериментального изучения этого явления в аналитических, технологических и природных системах.

Ванадий. Сорбция ванадия на оксидах/гидроксидах железа обсуждается в работах значений рН 0-12 приведен на рис. 3.16. Выделим главное: адсорбция различных ионных форм V^{5+} на гетите (рН 3-9) охватывает практически всю область щелочно-кислотных условий природных вод. Вероятно, в значительной степени именно этим объясняется, почему повышенные концентрации ванадия в железных рудах экзогенного происхождения не имеют исключений. Не вносит изменений и морская вода. В частности, по К.Краускопфу гидроксидами железа и марганца, причем гидроксиды железа оказываются более энергичными сорбентами по сравнению с гидроксидами марганца (табл. 3.3).

Хром. Сорбции хрома гидроксидами железа (и марганца) и синтетическим магнетитом посвящены работы [3, 160, 251, 335 и др.]. По А.И.Новикову [160], соосаждение хромат-ионов с гидроксидом железа в зависимости от условий может изменяться от 0 до 100%. Адсорбция хромат-ионов поверхностью осадка гидроксида на 7-15% меньше количества ионов, захватываемых осадком при осаждении гидроксида железа из кислых растворов в присутствии K_2CrO_4 .

На величину сорбции хрома большое влияние оказывает изменение рН и ионной силы раствора, с которыми связан сдвиг таких равновесий как $CrO_4^{2-} + H^- \leftrightarrow HCrO_4^-$ и при рН около 6. Полное осаждение хромат-ионов с гидроксидом железа происходит при

pH ниже 6,0, и если ионная сила раствора не превышает 0,5; адсорбированные анионы легко вымываются щелочами из осадка гидроксида.

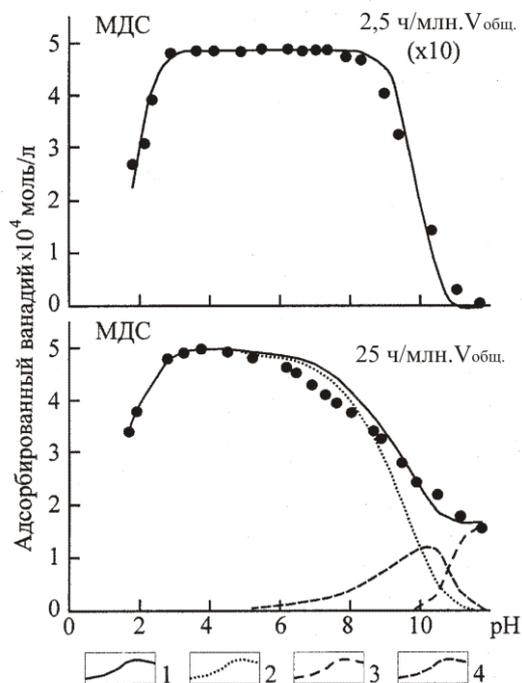


Рис. 3.16. Адсорбция ионов V^{5+} на гетите ($\alpha\text{-FeOOH}$) при $I = 0,1 \text{ NaNO}_3$ и $t = 25^\circ\text{C}$ (жирными точками показаны экспериментальные данные – суммарный сорбированный ванадий в моль/л, равновесное время 144 ч). Концентрация оксида 3,33 г/л, $[V]_{\text{общ.}}$ 2,5 ч/млн и 25 ч/млн. МДС – модель диффузного слоя [356].

1 – теоретическая кривая адсорбции, 2 - сопутствующее адсорбцию образование поверхностных комплексов $V(\text{OH})_2$ и $\text{VO}(\text{OH})$, 3 – сопутствующее адсорбцию образование осадка $\text{NaVO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ppt, 4 – то же $\text{Na}_3\text{VO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ppt

Таблица 3.3

Сводные данные экспериментального изучения сорбции ванадия, хрома, кобальта и никеля на гидроксидах железа и марганца [335]

Металлы	% адсорбированного металла-сорбата	
	гидроксидами железа	гидроксидами марганца
Ni	33 (94)	99
Co	35(91)	93(94)
Cr	10(49)	94
V^{4+}	96	-
V^{5+}	95	24(40)

Концентрация адсорбата для первых двух элементов 0,6-2,5 млн⁻¹, для последних двух –2-10 млн⁻¹. Числа в скобках – % адсорбции для более низких концентраций адсорбата (0,1-0,7 млн⁻¹). Концентрация адсорбента (Fe_2O_3 и MnO_2) 0,02-0,1 г/л (за исключением значения (94) для никеля, когда концентрация адсорбента составляла 0,3-0,7 г/л). Т 18-23⁰С, pH 7,7-8,2.

Вероятно, этим следует объяснить тот факт, почему, по данным К.Краускопфа (для более низких концентраций адсорбата эта величина может достигать 49%), см. табл.

. Напротив, максимум сорбции хрома гидроксидом марганца сдвинут, очевидно, в область значений рН ~ 7,7-8,2.

Сорбция хромат-иона магнетитом изучалась П.Дж.Андерсоном [251] на фракции размером 20-50 мкм в небуферированных солевых растворах; рН условий сорбции не контролировались. Из полученных результатов следует, что среди исследованных ионов исключением ферроцианида, наиболее интенсивно сорбируемыми магнетитом компонентами.

Кобальт. Сорбция кобальта из разбавленных растворов на гидроксидах железа (и марганца) исследовалась в работах [164, 283, 288, 289, 305, 335, 336 и т.д.].

По М.Г.Курбатову и др. [336], адсорбция кобальта (II) гидроксидом железа подчиняется закону действующих масс и уменьшается с уменьшением рН и увеличением концентрации хлор-иона. Позднее Дж.Дюваль и М.Г.Курбатов [283] показали, что из разбавленных растворов в идентичных условиях при рН 7,5 гидроксид железа адсорбирует в четыре раза больше кобальта (II), чем бария. Однако еще более эффективным сорбентом кобальта в условиях морской воды (рН 7,7-8,2) являются гидроксиды марганца (см. табл. 3.3).

Извлечение кобальта гетитом исследовалось в работах [288, 289, 305]. По Г.Гримме, адсорбция кобальта (II) из разбавленных растворов начинается при рН ~ 4,6 и достигает максимума при рН около 8 (рис. 3.17). Аналогичные данные получены Э.Форбесом и др. (табл. 3.4).

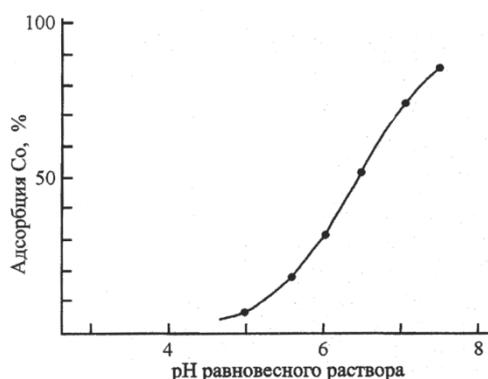


Рис. 3.17. Адсорбция кобальта (II) на гетите при различных значениях рН равновесных растворов; исходная концентрация 10^{-3} моль/л [305].

Таблица 3.4

Адсорбция кобальта на гетите как функция рН
(в % от исходного количества металла в растворе) [289]

рН	5,9	6,4	7,2	7,5	8,0
Co, %		8	39	52	78

Исходная концентрация кобальта $3,2 \cdot 10^{-5}$ М; 20 мг гетита/40 мл. Адсорбция проводилась при Т $20 \pm 1^\circ\text{C}$ в 0,075 М растворе NaNO_3 . Время реакции 25 мин.

Сравнительное изучение эффективности адсорбции Mn, Co (II), Zn, Cu, Cd и Pb на гетите проводилось в работах [289, 305]. Согласно Э.Форбесу и др. увеличение сорбции происходит в порядке Cd, Co, Zn, Pb, Cu, по Г.Гримме – в последовательности Mn, Co, Zn, Cu.

Кроме того, свойством адсорбировать Co (II) обладает также магнетит в дисперсной форме (рис. 3.18) [380].

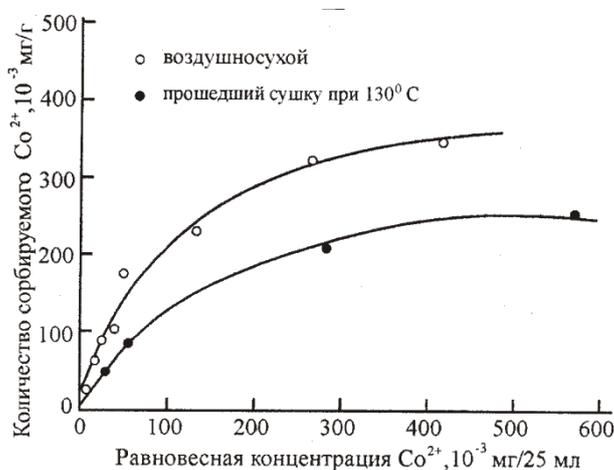


Рис. 3.18. Адсорбция кобальта (II) на магнетите, $Fe(NH_4OH)$ (здесь Fe обозначает оксид железа – магнетит, а в скобки заключено основание, которое использовалось для получения магнетита) [380]

Как показывают исследования А.И.Новикова и Б.О.Хамидова [164], Co (III) в форме простого иона также эффективно соосаждается с гидроксидом железа. Соосаждение происходит в широком интервале значений pH (3-13, максимум около 8), не зависит от знака зарядов поверхности носителя и сорбируемых ионов, уменьшается при заполнении координационной сферы кобальта (III) лигандами (NH_3 и CO_3^{2-}), не образующих оловых или водородных связей с носителем. В то же время, комплексные ионы $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ при условии их гидратации вплоть до образования гидроксо-частиц [288].

Никель. Адсорбция никеля гидроксидами железа и марганца рассматривалась в работах [117, 202, 335 и др.]. Согласно Г.А.Соломину и Т.О.Гончаровой [202], адсорбция ионов никеля гидросидом железа из разбавленных растворов начинается при pH около 6,8 (тогда как pH осаждения самого гидроксида железа 2-5), сильно зависит от величины pH, достигая максимума в области около 8,0. Как и для других металлов, сорбция никеля возрастает с увеличением концентрации исходного раствора и уменьшением степени кристалличности сорбента. В целом оксиды марганца сорбируют несколько больше этого элемента, чем оксиды железа [117]. Это же справедливо и для условий морской воды с pH

. Более эффективно, чем никель, сорбируются ванадий, цинк, свинец и медь [335]. По данным Ф.В.Зузука и В.Л.Крюкова [117], сорбция носит поверхностный характер, и никель, поглощенный оксидами железа и марганца, легко вытесняется 1N раствором ацетата аммония. Возможность соосаждения никеля и железа определяется величиной pH раствора. Из кислых растворов (pH 3,27-3,8) железо осаждается частично, а никель совсем не осаждается. Соосаждение никеля и железа происходит в щелочной среде; никель, вероятно, изоморфно замещает железо в структуре осажденного лепидокрокита. Формирование гидрата закиси никеля как самостоятельной фазы в условиях эксперимента имело место при содержании в осадке 4% Ni(OH)₂.

Кроме гидроксидов железа и марганца, никель эффективно поглощается водными силикатами железа, в частности, ферромонтмориллоном [91].

Итак, все четыре элемента энергично сорбируются гидроксидами железа (и марганца, а никель – и гидросиликатами). Максимум сорбции ванадия, кобальта и никеля на гидроксиде железа (и гетите) смещен в слабощелочную область (pH около 8), хрома (в виде хромат-иона) – в слабокислую (pH около 6). Сорбция Co (III) перекрывает практически всю область возможных вариаций pH природных систем (3-13). Поэтому, в каких бы условиях ни формировались природные объекты, содержащие гидроксиды железа (и марганца), теоретически они являются средой, благоприятной для аккумуляции этих металлов.

Железные и марганцево-железные оксидно-гидроксидные осадки, бассейновые конкреции и железные руды экзогенного происхождения. Распределение ванадия, хрома, кобальта и никеля в железных (и марганцево-железных) отложениях и рудах экзогенного происхождения по литературным данным (и данным автора) приведено в табл. 3.5. Оно носит закономерный характер и тесно связано с условиями их образования.

Бассейновые конкреции представлены пресноводными, морскими и океаническими формами. Первые характеризуются наиболее низким содержанием ванадия, кобальта и никеля (на уровне кларков, ниже и выше этого уровня) и его широкими вариациями, достигающими одного-двух порядков. В океанических конкрециях, наоборот, размах содержания значительно меньше, но резко возрастает степень концентрации этих элементов – до 6-7 кларков у ванадия (530-600 г/т), до 100-150 кларков и более у кобальта (2300-3350 г/т) и до 50-100 кларков и выше у никеля (3280-6340 г/т). Морские конкреции по этим показателям занимают промежуточное положение между рассмотренными выше типами. Содержание хрома во всех бассейновых конкрециях, как правило, ниже кларка.

Близким геохимическим аналогом морских и океанических конкреций являются, по-видимому, металлоносные осадки депрессии Бауэра (ВТП).

Таблица 3.5

Содержание ванадия, хрома, кобальта и никеля в железо-марганцевых конкрециях, гидроксидно-оксидных металлоносных осадках и железных рудах экзогенного происхождения

Объект анализа, локализация	Возраст	Содержание, г/т				Ссылка
		V	Cr	Co	Ni	
1	2	3	4	5	6	7
Железо-марганцевые конкреции						
Оз.Мичиган			25	134	358	285, 365
Оз.Онтарио		127	45	650	Н.ч.	275
Оз.Онейда		127	75	70	40	277
Озера Англии		80	32	40	25	301
Оз.Лох-Файн				120	77	269
Озера Швеции		10	10	80	40	346
Балтийское море		150	10	160	750	То же
Черное море		186	21	84	283	188
Тихий океан		530	13	3350	6340	135
Атлантический океан		530	70	3180	3280	То же
Индийский океан		440	29	2300	4640	«
Южный океан		600		2400	4500	297
Марганцево-железные металлоносные осадки, депрессия Бауэра (ВТП)*						
Ст. 0574-1, гр. 120-140 см		>370	10	850	>1500	
Ст.0578-02, гор. 0-255 см		>370	11	790	>1500	
Ст.602-02, гор. 1030-1200 см		>370	27	62	400	
Морские осадочные оолитовые железные руды						
Формация Клинтон, США	S	360	90	10	36	328
Формация Мартин, США	D	210	70	300	23	То же
Уобана, пров. Нью-Фаундленд, Канада	O	800				329
То же		500				278
Нигерия, Акбаджа (магнетито-оолитовая руда)	MZ	>370	300	85	90	
Керченский бассейн: Новокарантинный рудник	N	600	170	190	80	9
То же, Камыш-Бурунское месторождение:						
табачные руды		600			400	204
коричневые руды		500			500	То же
икряные руды		600			500	«
То же, Эльтиген-Ортельское месторождение:						
табачные руды, пр. 10870		>370	210	185	240	
то же, пр. 10871		>370	190	230	250	
коричневые руды, пр. 10872		>370	280	250	220	
икряные руды, пр. 10873		>370	96	620	1200	
Хоперское месторождение	C ₃	250	Н.ч.	Н.ч.	70	9
Колпашевское месторождение	C ₃ -Olig.	2000- -3000				239
Анжу, Франция		310				329
Нордгемптон, Англия	J ₁	300- -500				То же

1	2	3	4	5	6	7
Фродингем, Англия	То же	700				«
Кливленд, Англия	«	440				310
Люксембург: бурая минетта	J	300	300	50	200	341
Лотарингия (Франция и Германия): минетта	То же	500				То же
То же, минетта	«	450- -830				329
Румыния		570				367
Вулканогенно-осадочные железные руды						
Комплекс Эльбингероде, Гарц, Германия: красный железняк	D	Сл.- -1800			Сл.- -250	342
«Чистые» лимониты и сульфаты железа у выходов источников на дневную поверхность, Курильские острова	Q	1690	24			122
Железо-кремниевые отложения одного из вулканов поднятия Маркус, Тихий океан		90	39	44	82	242
Тонкая железо-марганцевая взвесь западного фумарольного поля подводного вулкана Бану-Вуху, Индонезийский архипелаг		201	6	4	95	116
Фации окисного железа донных осадков Красного моря:						259
лимонитовые фации:						
впадина Кебрит		9		5	30	
впадина Гипсум		45		Н.ч.	9	
впадина Вима		11		Н.ч.	10	
впадина Нереус		32		8	Н.ч.	
впадина Тетис		1200		40	5	
впадина Атлантис-П				Н.ч.	9	
лепидокроkitовые фации:						
впадина Атлантис-П				Н.ч.	50	
впадина Нереус		180		40	20	
впадина Тетис				105	Н.ч.	
впадина Гипсум				Н.ч.	10	
гематитовые фации:						
впадина Атлантис-П				60	Н.ч.	
магнетитовые фации:						
впадина Тетис		350		120	13	
Субплатформенные осадочные железные руды						
Плато Бечасын, Лабино-Малкинская зона (Ааленский бассейн, Сев.Кавказ):	J					
оолитовая гидрогетитовая руда, пр. 226/л		448	122	12	223	213
то же, пр.226/н-1		560	110	10	113	То же
Континентальные осадочные железные руды						

1	2	3	4	5	6	7
Лисаковское месторождение, Казахстан: оолитовая гидрогетитовая руда	P-N	350- -680	170- -380	75- -135	215- -400	239
Аятское месторождение, Казахстан: оолитовая гидрогетит-хлоритовая руда	То же	670				113
Латеритные (остаточные) железные руды						
Халиловское месторождение, Урал: бобовая руда	J	80	14900	2200	440	9
То же, глинистая руда		10	10400	5600	1000	
Серовское месторождение, Урал: охристая латеритовая руда	J		10060		Сл.	76
То же, оолитовая руда			12900			То же
Малкинское месторождение, Сев.Кавказ: тонкослоистая гидрогетит-хлоритовая руда	J		30900		5700	121
То же: грубослоистая гидрогетит-хлоритовая руда			7500		3000	То же
То же: оолитовая руда			15100			То же
То же: бобовая руда, проба 10875		>370	>1650	105	>1500	Данные автора
То же: магнетит-бобовая руда, проба 10908		>370	>1650	83	>1500	То же
Озерные железные руды	Современ.					9
Кончеозеро		400		Н.ч.	60	
Укшеозеро		400		Н.ч.	20	
То же		300		Н.ч.	50	
Гомсельское оз.		400	90		Н.ч.	
Лангозеро		Сл.	210	Н.ч.	Н.ч.	
Пелькуля оз.		500	360	Н.ч.	Н.ч.	
Тумас оз.		200	150	Н.ч.	Н.ч.	
Сонозеро		200		Н.ч.	Н.ч.	
Чияс оз.		500		Н.ч.	Н.ч.	
Петрова Ламба оз.		600		Н.ч.	Н.ч.	
Болотные железные руды	Современ.					9
Подмосковные:: Орехово-Зуевский округ		300	70	Н.ч.	Н.ч.	
То же		200	140	Н.ч.	Н.ч.	
То же				Н.ч.	Н.ч.	
То же		300		Н.ч.	Н.ч.	
Коробовский район		300	80	Н.ч.	Н.ч.	
То же		500	60	Н.ч.	Н.ч.	
Карелии: Рудня		600		Н.ч.	Н.ч.	
То же, дер. Дворец		300		Н.ч.	200	
То же		300		Н.ч.	Н.ч.	
Финляндии		<10	<10	130	40	341

Своеобразие морских осадочных оксидно-гидроксидных железных руд состоит в том, что они концентрируют все четыре элемента, включая хром (н.ч. – 300 г/т), но по эффективности аккумуляции кобальта (н.ч. – 620 г/т) и никеля (23-1200 г/т) заметно уступают океаническим конкрециям. Содержание ванадия в них находится примерно на одном и том же уровне – в рудах 200-800 г/т, а в отдельных случаях до 2000-3000 г/т (Колпашевское месторождение, Зап.-Сибирский железорудный бассейн). Высокое содержание ванадия также установлено в континентальных осадочных железных рудах Лисаковского и Аятского месторождений.

В отличие от осадочных латеритные или остаточные железные руды концентрируют преимущественно хром, кобальт и никель вплоть до концентраций, превращающих их в природнолегированные типы (железистые латериты Урала, и др.). По сравнению с перечисленными выше элементами содержание ванадия в этих рудах относительно невысокое – на уровне одного-нескольких кларков, но могут иметь место и более значительные отклонения.

Как и в примере с конкрециями, железные руды, формирующиеся в пресноводных условиях, по степени концентрации многих элементов значительно уступают своим морским аналогам. Известное исключение составляют только ванадий и хром, содержание которых в озерных и болотных рудах также достаточно высокое – соответственно 200-600 г/т и 60-360 г/т – и лишь в немногих случаях опускается до уровня следов. Концентрация двух других элементов – кобальта и никеля – обычно находится на уровне первых г/т – первых десятков г/т, и только в редких случаях на порядок выше.

Еще одну своеобразную геохимическую группу образуют железные руды вулканогенно-осадочного генезиса. От морских осадочных руд они отличаются крайне широким размахом содержания ванадия, кобальта и никеля, достигающим одного-двух порядков, низким уровнем концентрации хрома (6-39 г/т), никеля (н.ч. – 250 г/т) и несколько пониженным ванадия (9-1800 г/т). Влияние преобладающей минеральной формы оксидного железа на аккумуляцию ванадия, хрома, кобальта и никеля неоднозначно. Так, например, во впадине Красного моря Тетис содержание ванадия в лимонитовой фации 1200 г/т, в магнетитовой – почти в 3,5 раза меньше (350 г/т). Распределение кобальта в этих фациях той же впадины носит прямо противоположный характер: в лимонитовой фации содержится 40 г/т этого элемента, в магнетитовой – в три раза выше (120 г/т). Симптоматично, что во впадине Атлантик-II концентратом кобальта выступает гематитовая (60 г/т), а не лимонитовая и лепидокрокитовая фации (н.ч.) [70].

На основании аналогичных, но менее полных материалов ранее А.Д.Архангельским и Е.В.Копченовой [9] были сделаны совершенно справедливые выводы о том, что

осадочные оксидно-гидроксидные железные руды активно концентрируют ванадий, реже и в меньшей степени – другие элементы группы железа, и что осадочные оксидно-гидроксидные железные руды, формирующиеся в морских-океанических бассейнах, обогащены этими элементами в большей степени, чем их пресноводные аналоги. Исследователями в различных сферах осадочного рудообразования также установлено, что конкреции аккумулируют ванадий, кобальт и никель, морские осадочные оксидно-гидроксидные железные руды – ванадий, хром, кобальт и никель, остаточные или латеритные – хром, кобальт и никель, в меньшей степени – ванадий, озерные и болотные – ванадий, отчасти хром и спорадически – кобальт и никель, вулканогенно-осадочные (? – И.Б.) – менее устойчиво ванадий, от случая к случаю – кобальт и никель; содержание хрома в последних, по-видимому, ниже кларка.

Таким образом, к сказанному выше необходимо добавить следующее.

Д

а

Магнетитовая и гематитовая бассейновые фации (с рудными минералами в дисперсной форме) наряду с гидрогетитовой и лепидокрокитовой фациями также являются активными концентраторами ванадия и кобальта.

Вне зависимости от источника железа и условий его отложения в бассейнах седиментации оксидно-гидроксидные железные руды практически всегда обогащены по крайней мере одним-двумя элементами из перечисленных выше в количествах, превышающих кларки этих элементов – до 5-10 кларков и более; особенно характерен ванадий, который практически «не знает исключений».

Выше обращалось внимание на то, что ванадий и хром (и титан) карбонатов не образуют, а растворимость карбонатов кобальта выше, никеля значительно выше растворимости сидерита. Не являются карбонаты и сколько-нибудь эффективными адсорбентами рассматриваемой группы элементов. Поэтому карбонаты теоретически должны быть геохимической системой, бедной ванадием, хромом, кобальтом и никелем. Как согласуются эти представления с природными карбонатными породами и карбонатными железными рудами?

Осадочные карбонатные породы и карбонатные железные руды. Содержание ванадия, хрома, кобальта и никеля в осадочных карбонатных породах и карбонатных железных рудах по опубликованным материалам и материалам автора приведено в табл. использованием недостаточно чистого материала (сидеритовые конкреции в угленосных

н

ы

х

78

р

толщах Донбасса, сидериты Айзенфельда), основные закономерности их распределения можно свести к следующим положениям.

Таблица 3.6

Содержание ванадия, хрома, кобальта и никеля в осадочных карбонатных породах и карбонатных железных рудах

Объект анализа	Возраст	Содержание, г/т				Ссылка
		V	Cr	Co	Ni	
1	2	3	4	5	6	7
Карбонатные породы		20	11	0,1	20	379
Известняки				0,3-2	3-10	133
Известняки США		22,4				318
Карбонатные породы Русской платформы		3	16		6	124
То же				2,8*		
Известняки, Московская синеклиза	C ₁	40	16	2	21	207
То же, Второе Баку		15	24		9	То же
Известняки, Серпуховский ярус		13				239
То же, Московский ярус		22,4				То же
То же, Донецкий бассейн		9,5				«
Известняки юго-западной части Подмосковского бассейна				2	21	72
Известняки Среднего Поволжья				12	2	То же
Известняки сенона, предгорье Малого Кавказа				0,3	1,5	«
Сидеритовые конкреции в угленосных породах Кузнецкого бассейна:	C-P					207
в песчаниках		34	10	2	3	
в алевролитах		22	Сл.		9	
в аргиллитах		Н.ч.	8	6	12	
то же		22	Н.ч.	6,6	20	
Сидеритовые конкреции в аргиллитах угленосной толщи Донецкого бассейна	C ₂	94	35		43	207
Приокские сидериты	J (?)	Н.ч.	Н.ч.	Н.ч.	Сл.-н.ч.	9
Сидериты в майкопских глинах, Крымско-Кавказская обл. (Кабристан, Сев. Дагестан)		Н.ч.	Н.ч.	Н.ч.	Н.ч.	То же
Сидериты в глинистых сланцах Череватовского месторождения (Сев. Кавказ)	J ₁	Н.ч.	Н.ч.	Н.ч.	Сл.-н.ч.	«
Сидериты группы Клинтон, пластовая залежь – рудник Роуз-Ран, Оуингсвилл, Бат-Каунти, шт. Кентукки, США: образец F 2641	S	15	7	<15	7	328
Сидеритовая руда, Айзенфельд, Зиген, Германия		20	10	50	20	341

Продолжение табл. 3.6

1	2	3	4	5	6	7
Метаморфизованные карбонатные породы Южной Лапландии		1,7		Н.ч.	Н.ч.	185
Метаморфизованные известняки (и доломиты) верхних свит Криворожской серии, УЩ (1220 м опробованного керна скважин)	PR ₁	19	15	5	10	Данные автора
Сидерит, пр.10886: Новокриворожское месторождение, Криворожский район, УЩ				0,4		То же
Сидероплезит, пр.10885: месторождение Б.Глееватка, то же			4,5	0,75		«
Сидероплезит, пр.82/80: Новокриворожское месторождение, то же				2,0		«
То же, пр. 109/80				0,95		«

Д.П. Малюга (1952)

Содержание ванадия, хрома, кобальта и никеля в неметаморфизованных карбонатных породах и карбонатных железных рудах, как правило, на полпорядка ниже кларков этих элементов.

2. Содержание тех же элементов в умеренно- и среднеметаморфизованных известняках (и доломитах) Криворожской серии, УЩ, принципиально не отличается от уровня их концентрации в неметаморфизованных аналогах. По сравнению с известняками (и доломитами) Криворожской серии карбонатные породы Южной Лапландии резко обеднены всеми четырьмя элементами.

3. Содержание хрома и кобальта в железистых карбонатах Криворожской серии ниже, чем в известняках (и доломитах) той же серии.

4. С теоретической и практической точек зрения содержание ванадия, хрома, кобальта и никеля в карбонатных осадочных породах и рудах на уровне кларка и выше этого уровня возможно только при условии их загрязнения пелитовым и/или углеродистым веществом.

Если теперь сопоставить окисно-гидроксидные железные осадки и руды экзогенного происхождения, с одной стороны, и осадочные карбонатные породы и карбонатные железные руды – с другой, то нетрудно оценить их реальное отличие в уровнях концентрации четырех ферридов, составляющее в среднем не менее одного-двух порядков. Поэтому, если принять во внимание ограниченную подвижность этих элементов в процессах метаморфизма, известную близость их свойств со свойствами железа, которая будет благоприятствовать удержанию перечисленных выше элементов в окисно-

гидроксидных железных рудах в процессе метаморфизма, отсутствие карбонатных форм у ванадия и хрома и т.п., тогда контрастное различие в уровнях концентрации ферридов в оксидно-гидроксидных и карбонатных железных осадках и рудах явится надежным индикатором дометаморфической природы метаморфизованных железных руд (оксидно-гидроксидная ÷ карбонатная) вплоть до самых высоких степеней их изменения.

Соответственно критерием оксидно-гидроксидной природы метаморфизованных железных руд будет служить содержание по крайней мере трех-пяти элементов из числа всей супергруппы элементов-сорбатов (включая ванадий, хром, кобальт и никель), на порядок превышающее их концентрацию в карбонатных породах и рудах. При этом вхождение ванадия в указанные выше 3-5 элементов практически не должно иметь исключений. Теперь, используя в качестве критерия оксидно-гидроксидной ÷ карбонатной природы железных руд уровень концентрации ферридов, проанализируем закономерности распределения этих элементов в древнейших железисто-кремнистых формациях.

Железисто-кремнистые формации раннего докембрия. Изучение закономерностей распределения элементов группы железа проводилось главным образом в Криворожском, Костомукшском и на месторождении им. проф.Баумана в Приимандровском железорудных районах. Менее детально аналогичные исследования были поставлены на Стойленском месторождении КМА, Оленегорском месторождении и месторождении им. 15-летия Октября в Приимандровском районе. Кроме того, на элементы группы железа были проанализированы мезозойские железные руды Малкинского (Сев.Кавказ) и Эльтиген-Ортельского (Крым) месторождений, и современные марганцево-железные осадки депрессии Бауэра (ВТП).

Определение элементов группы железа (V, Cr, Co, Ni) проводилось по методикам, утвержденным НСАМ или Аналитическими советами институтов: количественным спектральным методом в ВИМС,е Мингео СССР (аналитик В.А.Гостева) и в ГЕОХИ АН СССР (аналитик И.А.Бергман), нейтронно-активационным методом (Cr, Co) в ВИМСе (аналитики Н.М.Евстраткина, С.П.Титова, В.Б.Туманов, Н.С.Вахонин) и в ГЕОХИ (аналитики Г.М.Колесов, В.С.Воробьев) и в небольшом количестве – атомно-абсорбционным методом (Cr, Co, Ni), включая в графитовой кювете (Ni, Co) в ГЕОХИ (аналитики Сорокина, Тихомирова).

По степени надежности все применявшиеся методы относятся в основном к 3-му классу точности, относительная ошибка анализов 10-20%. Количественным спектральным методом на ванадий, хром, кобальт и никель анализировались пробы пород и руд Криворожского района (ГЕОХИ, ВИМС) и месторождения им. проф. Баумана (ВИМС), а также составные пробы пород и руд других районов (ГЕОХИ, ВИМС). Нейтронно-активационным методом на Cr и Co анализировались преимущественно составные пробы

пород и руд всех железорудных районов (ГЕОХИ, ВИМС) и частные пробы пород и руд Криворожского района (ВИМС). Атомно-абсорбционным методом на Cr, Co и Ni анализировались частные и составные пробы пород и руд Костомукшского района (ГЕОХИ). Таким образом, содержание четырех ферридов продублировано более чем в 50% анализировавшихся проб одним и тем же количественным спектральным методом в двух лабораториях, а содержание хрома и кобальта имеет, кроме того, дополнительный контроль нейтронно-активационным методом.

Криворожский железорудный район и КМА. Закономерности распределения ферридов наиболее детально исследовались в железистых кварцитах Криворожского района. На эту группу элементов было проанализировано 30 частных и две составные пробы общей мощностью 890 м опробованного керна скважин и горных выработок, характеризующих основные минеральные разновидности железистых кварцитов (сидероплезит/сидеритовые, магнетитовые и гематит/мартит-магнетитовые) в четырех разрезах Криворожской зоны (рудники Ингулец, им. Фрунзе, Желтая Река, уч.Скелеватский-магнетитовый и одном разрезе Западной полосы аномалий (уч.Зеленовский) на всех стратиграфических уровнях ($K_2^{1-7ж}$) и со степенью метаморфизма от зеленосланцевой фации (разрезы рудник им. Фрунзе и уч.Скелеватский-магнетитовый) до эпидот-амфиболитовой (разрезы рудник Ингулец и частично – рудник Желтая Река) и амфиболитовой (разрезы уч.Зеленовский и частично рудник Желтая Река). Результаты анализов на элементы группы железа приведены в табл. 3.7, параметры и закон распределения (а также средневзвешенное содержание) – в табл. 3.8, зависимость содержания тех же элементов от соотношения силикатных и рудных слоев – в табл. 3.9,

с
р

Как следует из данных, приведенных в табл. 3.7-3.9, в железисто-кремнистой формации Кривого Рога железистые кварциты характеризуются самым низким уровнем концентрации ферридов – на порядок-полтора порядка более низким по сравнению с кварцами этих элементов. По мере увеличения в породах формации количества силикатов (и количества силикатных слоев) содержание ферридов в 1,5-3 раза закономерно увеличивается от минимального в железистых кварцитах (~10-20% силикатных слоев) к малорудным сланце-кварцитам (~ 35-50% силикатных слоев) и далее в такой же степени к кварцито-сланцам (~ 60-80%), см. табл. 3.9. Распределение ферридов в железистых кварцитах аппроксимируется нормальным законом и, по-видимому, практически не зависит от стратиграфического залегания кварцитов и преобладающей минеральной формы рудного вещества (магнетит, сидерит, гематит/мартит).

Таблица 3.7

Содержание ванадия, хрома, кобальта и никеля в породах железисто-кремнистых формаций Криворожского (УЩ), Приимандровского и Костомукшского (БЩ) железорудных районов (и Курской магнитной аномалии – КМА, ВКМ)

Объект анализа	Горизонт	Содержание, г/т			
		V	Cr	Co	Ni
1	2	3	4	5	6
КРИВОРОЖСКИЙ РАЙОН					
1. Железистые кварциты (сидероплезит/сидерит-магнетитовые; магнетитовые; гематит/мартит-магнетитовые – отмечены звездочкой)					
Рудник Ингулец, скв. 6830					
Пр. 5354, инт. 548-582 м	K ₂ ^{ж*}	13,4	15,0	2,2	<4
Пр. 5355*, инт. 582-646	«	11,2	4,9	0,6	<4
Уч. Скелеватский-магнетитовый, скв. 9808					
Пр. 5780, инт. 254-321 м	K ₂ ^{4ж}	10,6	3,0	0,5	<4
Пр. 5781*, инт. 321-433	«	8,4	1,8	0,35	<4
Пр. 5782, инт. 433-465	«	10,1	2,6	0,45	<4
Пр. 5783, инт. 465-483	«	26,9	12,0	3,1	<4
Пр. 5784, инт. 483-504	«	10,1	4,6	0,6	11,0
Пр. 5785, инт. 504-531	«	2,0	3,0	0,55	<4
Пр. 5786*, инт. 531-568	«	11,2	5,8	0,8	<4
Пр. 5799, инт. 936-1017	K ₂ ^{2ж}	10,6	5,6	1,2	<4
Пр. 5800, инт. 1017-1031	«	11,2	5,4	1,4	<4
Пр. 5801, инт. 1031-1067	«	13,4	11,0	2,5	<4
Пр. 5802, инт. 1067-1076	«	13,4			<4
То же, скв. 10933					
Пр. 5728, инт. 141-157 м	K ₂ ^{1ж}	14,0	10,2	2,7	4,4
Рудник им. Фрунзе, скв. 10000					
Пр. 8041, инт. 1447-1459 м	K ₂ ^{7ж}		6,2	1,1	
Пр. 8005, инт. 1554-1560	K ₂ ^{6ж}	8,4			4,3
Пр. 8007*, инт. 1566-1586	«	4,0	5,9	0,75	<4
Пр. 8009, инт. 1600-1610	«	9,0	7,8	1,1	5,0
Пр. 8010, инт. 1610-1621	«	8,4			<4
Пр. 8011, инт. 1621-1632	«	6,2	7,4	0,7	<4
Пр. 8012, инт. 1632-1636	«	7,3	7,1	1,1	4,7
Пр. 8013, инт. 1636-1658	«	7,3	10,7	1,1	4,3
Пр. 8014, инт. 1658-1676	«	8,4	10,4	1,7	4,7
Пр. 5950, инт. 1723-1735	K ₂ ^{5ж}	9,0	5,3	1,4	5,2
Пр. 5951, инт. 1735-1747	«	9,0	3,9	0,5	5,1
Пр. 10887* (29 штуфных проб гематит-магнетитовых карцитов, карьер Б.Глееватка)	K ₂ ^{2ж}	9,5	12,0	0,8	4,4
Пр. 10888 (29 штуфных проб сидероплезит-магнетитовых кварцитов, карьер Б.Глееватка)	«	5,6	6,1	0,6	<4
Рудник Желтая Река, скв. 8012					
Пр. 5023, инт. 926-945 м	K ₂ ^{ж*}	2,0	2,4	0,8	<4
Пр. 5025*, инт. 953-976	«	6,7	3,5	1,2	<4
Пр. 5026*, инт. 976-990	«	4,9	1,6	0,7	<4
Пр. 5029*, инт. 1006-1022	«	4,1	1,6	0,6	<4
Уч. Зеленовский, скв. 9027					

Продолжение табл. 3.7

1	2	3	4	5	6
Пр. 5401, инт. 459-474	K ₂ ^{жк}	2,0	3,1	1,2	<4
2. Малорудные сланце-кварциты (все разновидности: 27 проб, 480 м опробованного керна скважин), пр. 5030-8021	K ₂ ¹⁻⁷	15,7	17,5	3,1	7,0
3. Сланце-кварциты и кварцито-сланцы (все разновидности: 25 проб. 670 м опробованного керна скважин), пр. 5018-5796	K ₂ ¹⁻⁷	24,6	52,7	6,7	22,0
4. Фрагменты слоев в породах железисто-кремнистой формации с контрастными мономинеральными фронтами внутрислоевого замещения, месторождение Новокриворожское					
Сидероплезитовый ← магнетитовый, обр. 50/80:					
сидероплезитовый	K ₂ ^{4жк}		18,0	4,1	
магнетитовый	«		21,0	8,2	
Сидероплезитовый ← хлоритовый, обр. 109/80					
сидероплезитовый	K ₂ ^{3,4 сл}		22,0	0,35	
хлоритовый	«		17,0	0,72	
5. Слюдистые кварцито-песчаники (4 пробы, 85 м опробованного керна скв.10453 и горных выработок ш.Северная, рудник Фрунзе), пр. 10065	K ₁ ¹		95	16,0	
6. Саксаганские плагиограниты в основании пород Криворожской серии, карьер Октябрьский, пр. 5428	3,0 млрд л.		6,3	6,6	
7. Метабазиты, подстидающие породы Криворожской серии, ш. Северная, рудник Фрунзе, пр. 5999	>>3,0 млрд л.	168	51	54	88
КУРСКАЯ МАГНИТНАЯ АНОМАЛИЯ Стойленское месторождение Магнетитовые и мартит-магнетитовые кварциты (25 проб, 493 м опробованного керна скв. 666, 667 и 690), пр. 10084	K ₂ ^{1,3}	9,5	7,5	0,9	<4
ПРИИМАНДРОВСКИЙ РАЙОН					
Месторождение им. проф. Баумана Магнетитовые кварциты, скв. 47	AR ₃				
Пр. 130, инт. 15,0-22,5 м		5,6	3,4	1,5	5,2
Пр. 131, инт. 22,5-25,1		9,5	То же	2,3	6,0
Пр. 132, инт. 25,1-28,8		6,7	«	1,5	5,2
Пр. 133, инт. 28,8-30,5		3,9	«	То же	4,2
Пр. 134, инт. 30,5-32,5		5,6	«	«	4,8
Пр. 135, инт. 32,5-37,5		5,0	4,8	«	5,0
Пр. 140, инт. 46,6-48,0		6,2	3,2	«	4,6
Пр. 149, инт. 63,0-65,5		5,0	То же	«	5,0
Пр. 152, инт. 71,8-76,5		3,1	«	«	4,4
Пр. 153, инт. 76,5-80,0		2,2	«	«	4,1
Пр. 163, инт. 93,5-96,7		2,3	3,4	«	4,4

Продолжение табл. 3.7

1	2	3	4	5	6
Пр. 175, инт. 127,2-130,0		4,2	«	«	4,0
Пр. 182, инт. 147,9-152,4.		3,6	«	«	3,6
Пр. 185, инт. 153,1-157,8		6,2	«	«	4,4
Пр. 187, инт. 160,0-162,0		3,4	«	«	3,8
Пр. 190, инт. 163,7-164,9		5,0	«	«	3,7
Пр. 192, инт. 165,0-167,4		10,0	«	«	4,0
Пр. 193, инт. 167,4-169,5		3,3	«	«	3,2
Пр. 221, инт. 177,6-180,4		2,9	«	«	3,4
Пр. 222, инт. 180,4-182,8		3,4	«	«	3,5
Месторождение им. XV-летия Октября	AR ₃				
1. Магнетитовые кварциты, скв. 76					
Пр. 1553, инт. 139,2-142,0		4,5		1,4	5,8
Пр. 1556, инт. 143,4-143,7		7,3			7,5
Пр. 1559, инт. 146,9-171,9		4,4			4,4
То же, скв. 79					
Пр. 1577, инт. 132-379		3,4	5,3	0,6	5,8
2. Малорудные магнетитовые сланце-кварциты					
4 пробы, 8,0 м опробованного керна скв. 76 и 127 (пр. 1517-1529)		8,4		1,5	
Пр. 1554, скв. 76, инт. 142-143 м				1,6	
3. Сланце-кварциты и кварцито-сланцы (6 проб, 13,8 м опробованного керна скв. 76), пр. 1525-1546				1,7	
4. Метапесчаник (?), скв. 127 Пр. 1507, инт. 26,8- 28,0 м			4,5	1,8	
Оленегорское месторождение, карьер	AR ₃				
1. Железистые кварциты					
Составная проба магнетитовых кварцитов, 10889 (17 штуфных проб)			5,0	1,0	
Составная проба (магнетит-) мартитовых кварцитов, 10890 (17 штуфных проб)			3,6	0,9	
2. Кварцито-гнейс, штуфная проба 5/84			21,0	5,0	
3. Куммингтонит (в составе кварцито-сланцев), пр. 17-84				2,1	
КОСТОМУКШСКИЙ РАЙОН					
Месторождение Корпанги	AR ₃				
1. Магнетитовые кварциты (10 проб, 34,3 м опробованного керна скв. 312), проба 10952		15,1	10,8	2,7	<4
2. Кварцито-сланцы, скв. 312 пр. 10848, инт 161,0-168,2 м			13,0	8,5	
Костомукшское месторождение	AR ₃				
1. Тонкослоистые магнетитовые кварциты Основной рудной залежи и Надрудной толщи (20 проб, 160 м опробованного керна скв. 229, 230, 231 и 307), пр. 10498/а, б		16,0	12,8	2,6	10,6
То же, Основная рудная залежь, скв. 229, инт. 480,5-519,9 м, пр. 10236 (частная проба составной пробы 10408/а, б)				3,1	6,4

Продолжение табл. 3.7

1	2	3	4	5	6
2. Среднеслоистые магнетитовые кварциты Основной рудной залежи и Надрудной толщи (7 проб, 83,5 м опробованного керна скв. 230 и 307), пр. 10410/а, б			14,0	2,3	8,6
3. Неяснослоистые магнетитовые кварциты Основной рудной залежи (5 проб, 35 м опробованного керна скв. 229) пр. 10406/а				1,8	7,7
То же Надрудной толщи (3 пробы, 11,5 м опробованного керна скв. 230 и 231), пр. 10406/б				2,4	11,1
4. Магнетитовые кварциты Надрудной толщи (2 пробы, 7,5 м опробованного керна скв. 231), пр. 10411				3,3	11,5
То же (7 проб, 14,9 м опробованного керна скв. 230 и 231), пр. 10412				2,4	8,1
5. Гематит-магнетитовые кварциты Основной рудной залежи (7 проб, 46 м опробованного керна скв. 229), пр. 10414/а		13,3	12,0	1,8	
То же Надрудной толщи (3 пробы, 11,5 м опробованного керна скв. 230), пр. 10414/б			9,5	1,3	
Гематит-магнетитовые кварциты Основной рудной залежи, скв. 229. Пр. 10215, инт. 346,9-357,6 м (частная проба составной пробы 10414/а				3,5	3,8
6. Малорудные сланце-кварциты Надрудной толщи (11 проб, 101,5 м опробованного керна скв. 230 и 231), Пр. 10417			17,0	3,0	
7. Сланце-кварциты и кварцито-сланцы Основной рудной залежи и Надрудной толщи (12 проб, 52 м опробованного керна скв. 229, 230, 231 и 307), пр. 10418			40,0	7,3	
Аномалия «Западные отвалы»					
1. Грубослоистые магнетитовые кварциты (2 пробы, 24,5 м опробованного керна скв. 15-Б), пр. 10409			10,0	1,9	9,5
То же, скв. 15-Б, пр. 10103, инт. 55,6-72,6 м (частная проба в составной пробе 10409)				2,9	4,7
2. Бескварцитовые магнетит-амфиболовые сланцы (3 пробы, 26 м опробованного керна скв. 15-Б), Пр. 10400			41,0	7,3	

Таблица 3.8

Параметры распределения элементов группы железа
в железистых кварцитах Криворожского района

Элементы	Параметры распределения			Закон распределения	Средневзвешенное содержание, г/т
	N	X, г/т	S, г/т		
Ванадий	31	8,9	4,9	Нормальный	9,2
Хром	29	6,2	3,6	То же	5,8
Кобальт	29	1,1	0,7	«	1,0
Никель	31	-	-	-	~ 4,0

Таблица 3.9

Распределение ферридов в ритмообразующих породах железисто-кремнистых формаций
позднего архея и раннего протерозоя в зависимости от их состава и сложения

Железные рудные районы, месторождения	Разрезы, определяемые элементы	P		
		Кварцито-сланцы	Малорудные сланце-кварциты	Железистые кварциты
Криворожский, все разрезы (5)	V	24,6	15,7	9,2
	Cr	52,7	17,5	5,8
	Co	6,7	3,1	1,0
	Ni	22,0	7,0	~4,0
Курская магнитная аномалия, Стойленское	V	-	-	9,5
	Cr	-	-	7,5
	Co	-	-	0,9
	Ni	-	-	< 4,0
Костомукшский, Костомукское	V	-	-	15,3
	Cr	40,0	17,0	12,9
	Co	7,3	3,0	2,3
	Ni	-	-	8,9
Костому	V	-	-	15,1
	Cr	13,0	-	10,8

кшс кий, Кор панг и	Co Ni	8,5 -	- -	2,7 < 4,0
При има ндр вски й, им. XV- лети я Окт ября и им.п роф. Бау мана	V Cr Co Ni	- - 1,7 -	8,4 - 1,5 -	3,8 4,9 0,8 5,4
При има ндр вски й, Оле него рско е	Cr Co	- -	- -	4,7 1,0
Сло жен ие/т екст ура		Грубослоистое	Среднеслоистое	Тонкослоистое

Таблица 3.10

Средневзвешенное содержание элементов группы железа в железистых кварцитах по разрезам в Криворожском районе (с юга на север)

Разрезы	Средневзвешенное содержание, г/т				Фации метаморфизма
	V	Cr	Co	Ni	
Рудник Ингулец	12	8,4	1,2	<4	Эпидот-амфиболитовая
Уч. Скелеватский= магнетитовый	10,6	4,7	1,0	≤ 4	Зеленосланцевая
Рудник им. Фрунзе	7,1	8,2	0,9	~ 4,3	То же
Рудник Желтая река	4,5	2,4	0,9	<4	Эпидот-амфиболитовая
Уч. Зеленовский	<2	3,1	1,2	<4	Амфиболитовая

Действительно, на руднике им. Фрунзе содержание ванадия, хрома, кобальта и никеля в гематит-магнетитовых кварцитах 2-го железистого горизонта (пр. 10887) в 1,5-2 раза выше, чем в сидероплезит-магнетитовых кварцитах того же горизонта (пр. 10888), а в 6-ом железистом горизонте эти соотношения диаметрально противоположны (пр. 8007 и 8009).

На Ингулецком руднике содержание ванадия, хрома и кобальта в гематит/мартит-магнетитовых кварцитах (пр. 5355) ниже (для Cr и Co в 3-4 раза ниже), чем в магнетитовых кварцитах (пр. 5354) и т.д.

Интерпретация закономерностей распределения ферридов в железистых кварцитах по простиранию железисто-кремнистой формации (север – юг, см. табл. 3.10) неоднозначна, поскольку наблюдающийся перепад концентраций ванадия и хрома можно связывать как с литологическими, так и метаморфическими факторами. Если в качестве репера за исходную взять концентрацию этих элементов в наименее метаморфизованных железистых кварцитах уч. Скелеватский-магнетитовый и рудника им. Фрунзе (9,4 г/т ванадия и 5,8 г/т хрома), тогда уменьшение содержания обоих элементов в направлении на север, т.е. к руднику Желтая река (соответственно 4,5 и 2,4 г/т), логично связывать с их выносом в процессе метаморфизма от зеленосланцевой к эпидот-амфиболитовой фации. Как же в таком случае интерпретировать диаметрально противоположную тенденцию роста концентрации тех же элементов в южном направлении к руднику Ингулец (12,0 г/т ванадия и 8,4 г/т хрома), железистые кварциты которого метаморфизованы почти в такой же степени, как и железистые кварциты на Желтореченском руднике?

На Зеленовском участке степень метаморфизма пород еще выше, и самое низкое содержание ванадия в железистых кварцитах этого участка (<2 г/т) как будто бы подтверждает идею выноса элементов с метаморфизмом. В то же время содержание хрома в железистых кварцитах того же участка хотя и не существенно, но все же несколько выше (3,1 г/т), чем в менее высоко метаморфизованных железистых кварцитах Желтореченского рудника (2,4 г/т). В отличие от ванадия и хрома содержание кобальта в железистых кварцитах в среднем по разрезам остается примерно на одном и том же уровне (в пределах ошибки анализа).

Как в свете полученных данных оценить идею отложения рудного вещества железистых кварцитов Криворожского района в гидроксидной форме с последующим тотальным выносом ферридов в процессе регионального метаморфизма (до уровня на порядок ниже их кларков)? Воспользоваться для этого методами прямой оценки (неметаморфизованное – метаморфизованное) геологи не могут, поскольку ниже зоны окисления реликты гидроксидов железа в докембрийских железисто-кремнистых формациях до сих пор не обнаружены, поэтому о природе рудного вещества нам приходится судить на основании косвенных методов и соответствующих им критериев. Из них заслуживают внимания следующие.

В Криворожской серии наряду с железистыми кварцитами, которые или часть которых, как полагают многие исследователи, образовались за счет гидроксидов железа, имеются

углеродистые сланцы (K₂, K₃), обогащенные ферридами (табл. 3.11). Установлено (экспериментальные данные по сорбции ферридов органическим веществом, данные по углеродистым сланцам фанерозоя), что по крайней мере часть ферридов в углеродистых сланцах своим обогащением обязана углеродистому веществу. В процессе метаморфизма первичные связи ферридов с углеродистым веществом разрушаются, причем, с точки зрения возможностей удержания повышенных концентраций ферридов углеродистое вещество должно существенно уступать гидроксидам железа. Во-первых, при температурах метаморфизма ферриды не образуют с углеродистым веществом химических соединений и не замещают углерод в его минералах. Поэтому в процессе метаморфизма элементы этой группы должны отторгаться от углеродистого вещества, облегчая тем самым последующий вынос той их части, которая не закрепляется в сульфидах. Во-вторых, содержание сульфидов в углеродистых сланцах обычно низкое – не более 3-5% и, следовательно, этому количеству трудно вместить ферриды, содержащиеся в полном объеме гипотетических гидроксидов железа. В-третьих, вхождение хрома и больших концентраций ванадия в сульфиды маловероятно.

Таблица 3.11

Содержание ферридов в углеродистых сланцах докембрия

Объекты	Содержание, г/т				Ссылка
	V	Cr	Co	Ni	
Криворожский район, УЩ					
Углеродистые сланцы, Тарапак	168	75			85
То же, ш.Валявко	224	103			То же
То же, ш. № 5	39*	410*			«
Углеродистые метапелиты Криворожья		162	14	63	115
Углеродистые сланцы, K ₃ (скв. 6600, 390 опробованного керна скважины)			20	60	Данные автора
Курская магнитная аномалия, ВКМ					
Углеродистые метапелиты КМА	331	174	27	150	115
Костомукшский район, БЩ					
Углеродистые сланцы Гимольской серии	52	75	5,9	32	241
То же, скв.307, инт. 137-151 м	100	60	30	60	Данные автора
Докембрий					
Углеродистые отложения докембрия	206	127	18	86	115

*Данные вызывают сомнение в их соответствии углеродистым сланцам

Совершенно иначе обстоит дело с ферридами в метаморфизирующихся гидроксидных железных и марганцево-железных осадках, которые, во-первых, могут входить в состав вновь образующихся гетита, лепидокрокита, гематита, силикатов железа и др. в количестве до нескольких процентов и более, а в ряде случаев изоморфизм вообще не

имеет ограничений, во-вторых, содержание гидроксидов железа в железных рудах значительно выше, чем содержание сульфидов. Однако, как показывают анализы углеродистых сланцев в составе Криворожской серии, содержание в них ванадия, хрома, кобальта и никеля на один-два порядка выше их содержания в железистых кварцитах (см. табл. 3.7-3.10). Поэтому, о каких дометаморфических первичных гидроксидах железа в их составе может идти речь?!

2. Содержание ферридов в железистых кварцитах Криворожского района не только ниже кларка, **но и ниже их содержания в одинаково с ними метаморфизованных карбонатных (!) породах верхних свит Криворожской серии** (см. табл. 3.6, 3.7 и 3.8). Следовательно, если отложение рудного вещества железистых кварцитов происходило в гидроксидной форме, то для того, чтобы в процессе метаморфизма концентрация ферридов снизилась до указанного выше уровня, из гидроксидов должно было бы быть избирательно (не затрагивая железо) вынесено не менее 90% их первоначального количества, что само по себе невероятно! Но дело еще и в том, что условия удержания этих элементов в известняках и доломитах в процессе их метаморфизма, как и в случае углеродистого вещества, гораздо неблагоприятнее, чем в гидроксидах железа (с одной стороны, в силу отсутствия карбонатных форм у ванадия и хрома, с другой – благодаря возможности широкого изоморфизма ферридов с железом в гетите, лепидокроките, и др.).

3. В Криворожском районе (и КМА) содержание ферридов обнаруживает закономерную связь с составом пород независимо от степени их метаморфизма (карбонатные породы, углеродистые и алюмосиликатные сланцы, слюдистые кварцито-песчаники, и т.д. – см. табл. 3.6, 3.7, 3.11). Единственным исключением из этого правила – гипотетические гидроксиды железа в железисто-кремнистых формациях этих районов.

4. В Криворожском районе в гематит-магнетитовых кварцитах, которые обычно отождествляют с метаморфизованными гидроксидами железа, содержание ферридов такое же, как и в безгематитовых сидероплезит-магнетитовых кварцитах, а нередко ниже, чем в сидеритах (см. табл. 3.6, 3.7)!

5. В процессе метаморфизма оолитовых железных руд, залегающих в обрамлении Бушвельдского комплекса Южной Африки, ванадий остается на месте, образуя

а 6. Еще одной формой контроля возможного выноса ферридов (и других элементов-ворбатов) из предполагаемых гидроксидов железа железистых кварцитов является реконструкция фациального профиля пород железисто-кремнистых формаций. Результаты такой реконструкции на материале пород железисто-кремнистой формации Криворожской серии опровергают идею отложения рудного вещества этой формации в гидроксидной

е
в
у

форме (см. раздел 3.4.).

Если принять во внимание эти положения, а также широкое распространение в архее и раннем протерозое Украинского щита пород с высоким содержанием ферридов, то тот низкий уровень концентрации ванадия, хрома, кобальта и никеля (как и других элементов-сорбатов, см. разделы 3.3.1.2-3.3.1.6.), который присущ железистым кварцитам Криворожского района даже с поправкой на их возможный вынос в процессе метаморфизма, может быть следствием только одной причины – исключительно карбонатной дометаморфической природы их рудного вещества (сидероплезит, сидерит).

Сказанное в равной мере относится и к железистым кварцитам Стойленского месторождения КМА, в которых уровень концентрации ферридов такой же, как и в железистых кварцитах Криворожского района (см. табл. 3.7).

Приведенный выше сравнительный анализ закономерностей распределения ферридов дает возможность установить лишь дометаморфическую карбонатную природу рудного вещества железистых кварцитов Криворожского района и КМА, и не позволяет нам продвинуться дальше в понимании природы самих карбонатов: хемогенные, диагенетические, гидротермальные. Это объясняется тем, что геохимические особенности перечисленных генетических типов железистых карбонатов очень близки (например, ванадий и хром не участвуют в образовании как осадочных, так и диагенетических и гидротермальных сидеритов), поэтому разбраковку их природы следует проводить иначе, и, с точки зрения автора, таким наиболее эффективным методом является реконструкция фациального профиля пород, слагающих железисто-кремнистые формации. Эта процедура важна еще и тем, что она одновременно осуществляет контроль правильности вывода о карбонатной природе рудного вещества железистых кварцитов и ошибочности тезиса об отложении рудного вещества в гидроксидной форме с последующим тотальным выносом, в данном случае ферридов, в процессе их метаморфизма; она рассматривается с участием других элементов-сорбатов в раздел 3.4.

Приимандровский и Костомукинский железорудные районы, БЩ. По сравнению с Криворожским районом и КМА, в Приимандровском районе железисто-кремнистая формация носит еще более фрагментарный характер, и ее геологическое положение среди гнейсов, гнейсов и амфиболитов, мигматитов и т.п. продолжает оставаться дискуссионным. Породы железисто-кремнистой формации метаморфизованы преимущественно в условиях амфиболитовой фации, а породы с более низкой – эпидот-амфиболитовой – степенью метаморфизма распространены значительно менее широко, являясь в Приимандровском районе скорее реликтовыми образованиями. В целом по минеральному составу они близкие аналоги пород Северного Криворожья.

В железисто-кремнистой формации Приимандровского района преобладают железистые кварциты существенно магнетитового состава. Количество железистых кварцитов с мартитизированным магнетитом обычно не превышает 25% (Оленегорское месторождение, и др.). Железистые карбонаты в железистых кварцитах Балтийского щита не обнаружены. Содержание ферридов в частных и составных пробах железистых кварцитов и других пород приведено в табл. 3.7 и 3.12, результаты статистической обработки анализов – в табл. 3.12. Как и в железисто-кремнистых формациях других районов, содержание ферридов зависит главным образом от количества силикатов и в составе железисто-кремнистой формации достигает максимума в кварцито-гнейсах (пр. 5/84), связанных с железистыми кварцитами постепенными переходами. Соответственно уровень концентрации ферридов в железистых кварцитах всех минеральных разновидностей вне зависимости от их стратиграфического положения, масштабов рудных тел, состава вмещающих пород, и т.п. более чем на порядок ниже их кларков. В группе железистых кварцитов содержание хрома и кобальта в (магнетит-) мартитовых кварцитах Оленегорского месторождения (пр. 10890, см. табл. 3.7) несколько ниже, чем в магнетитовых кварцитах того же месторождения (пр. 10889, см. табл. 3.7). Более детальный анализ закономерностей распределения ванадия и никеля в магнетитовых кварцитах с максимальным содержанием ферридов (в группе железистых кварцитов) признаков полимодального поведения этих элементов не обнаружил, что свидетельствует о принадлежности магнетитовых кварцитов одному фациальному типу. К нему должны быть отнесены и все другие анализировавшиеся минеральные разновидности железистых кварцитов, имеющие с магнетитовыми кварцитами принципиально одинаковый уровень концентрации ферридов.

Нет признаков отклонения от этих закономерностей и в опубликованных аналитических данных по железистым кварцитам Приимандровского района (табл. 3.13).

Сказанное выше, а также отсутствие признаков сколько-нибудь существенной зависимости содержания ферридов от метаморфизма, концентрация элементов этой группы на порядок ниже кларков и даже ниже, чем в метаморфизованных известняках и доломитах Криворожской серии – все это, вместе с аналогичными данными по другим элементам-сорбатам, свидетельствует о том, что к моменту метаморфизма рудное вещество железистых кварцитов Приимандровского района находилось исключительно в карбонатной форме (сидероплезит, сидерит). Последующий контроль этого тезиса вместе с разбраковкой природы исчезнувших в процессе метаморфизма железистых карбонатов (хемогенные ÷ диагенетические ÷ гидротермальные) излагаются в разделах 3.3.3 и 3.4.

Таблица 3.12

Параметры распределения и средневзвешенное содержание ванадия, хрома, кобальта и никеля в железистых кварцитах месторождений им. проф. Баумана и ХУ-летия Октября

Элементы	Параметры распределения			Закон распределения	Средневзвешенное содержание, г/т
	N	X, г/т	S, г/т		
Месторождение им. проф. Баумана					
V	20	4,9	2,1	Нормальный	4,9
Cr	То же				<3,4
Co	«				<1,5
Ni	«	4,3	0,7	То же	4,4
Месторождение им. XV-летия Октября					
V	4				3,5
Cr					-
Co	4				0,6
Ni	4				5,7

Таблица 3.13

Среднее содержание ванадия, хрома, кобальта и никеля в железистых кварцитах
Балтийского щита (литературные данные)

Объекты	Содержание, г/т				Ссылка
	V	Cr	Co	Ni	
Приимандровский район					
Гиперстен-магнетитовые кварциты, 8 проб	21	21	12	29	245
Салит-магнетитовые кварциты, 12 проб	10	12	5	10	То же
Куммингтонит-магнетитовые кварциты, 8 проб	3	5	<3	6	«
Актинолит-магнетитовые кварциты, 8 проб	<3	<5	<3	5	«
Актинолит-магнетит-гематитовые кварциты, 3 пробы	<3	<5	3	5	«
Костомукшский район, Костомукшское месторождение					
Магнетит-грюнеритовые и биотито-грюнерито-магнетитовые кварциты	7,3	3,7	1,9	12	241
Биотито-магнетитовые, рибекито-магнетитовые с гематитом кварциты	5,7	3,7	1,5	10,2	То же

Еще один крупный выход позднеархейских железисто-кремнистых формаций на территории Балтийского щита – Костомукшский железорудный район. Доминирующую здесь железисто-кремнистую формацию Гимольской серии отличают наибольшие для этого щита мощность и протяженность ее слагающих пород, полиритмичное внутреннее строение, наличие углеродистых сланцев, связанных с железистыми кварцитами недеструктивными переходами, средний по интенсивности метаморфизм и как следствие – широкое распространение прогрессивного куммингтонита/грюнерита в кварцито-сланцах и магнетитовых кварцитах, ограниченное ощелачивание, локальная мигматизация, усиливающаяся на участках выклинивания железисто-кремнистых формаций, и, наконец,

Характерные для железорудных серий Криворожского района и КМА кластогенные породы в основании и карбонатные породы в кровле разрезов здесь пока достоверно не

установлены; не обнаружены в составе железисто-кремнистых формаций и послойные железистые карбонаты.

В Костомукшском районе на элементы группы железа были опробованы и проанализированы породы железисто-кремнистых формаций в трех разрезах – на аномалии Зап.отвалы, Корпангском и Костомукшском месторождениях. Результаты анализов частных и составных проб железистых кварцитов приведены в табл. 3.7. Из них следует, что по содержанию ферридов все железистые кварциты независимо от минерального состава (магнетитовые, гематит-магнетитовые), стратиграфического положения (Основная рудная залежь ÷ Надрудная толща Костомукшского месторождения) и т.д. идентичны, а по уровню их концентрации на $\frac{3}{4}$ порядка–порядок ниже кларковых значений – соответствуют метаморфизованным известнякам и доломитам Криворожской серии. Симптоматично, что и в этом районе содержание ферридов в гематит-магнетитовых кварцитах (пр. 10215, 10414/а,б, см. табл. 3.7), которые исследователями считаются наиболее вероятными метаморфизованными аналогами гидроксидных осадков [84, 241 и др.], ниже, чем в магнетитовых кварцитах. Такой же вывод следует и из данных, приведенных в [241] (см. табл. минеральных разновидностей на полпорядка- $\frac{3}{4}$ порядка ниже их концентрации в углеродистых сланцах той же формации и соответственно с той же степенью метаморфизма ферридов закономерно увеличивается с количеством силикатов и одновременным огрублением текстуры, т.е. от железистых кварцитов к малорудным сланце-кварцитам и далее сланце-кварцитам и кварцито-сланцам (см. табл. 3.7). Эти данные вместе с материалами по другим элементам-сорбатам (см. разделы 3.3.1.2-3.3.1.6.) свидетельствуют о том, что к моменту метаморфизма рудное вещество железистых кварцитов Костомукшского района находилось исключительно в форме железистых карбонатов (сидероплезит, сидерит). Контроль этого вывода и разбраковка природы железистых карбонатов вместе с участием других элементов-сорбатов приводятся в разделах 3.3.2, 3.3.3 и 3.4.).

Резюмируя результаты приведенных в этом разделе исследований, в качестве главных выделим следующие.

Гидроксидно-оксидные железные и марганцево-железные осадки и руды экзогенного происхождения отличаются уровнем концентрации ферридов от карбонатных пород и карбонатных железных руд на порядок и более. В первой группе содержание ферридов составляет десятки-сотни г/т, во-второй – не превышает первых г/т-первых десятков г/т. Особенно показателен в этом отношении ванадий, который практически не имеет исключений из этого правила.

Если принять во внимание в целом ограниченную подвижность ферридов в процессах метаморфизма, то иллюстрируемое выше контрастное отличие оксидно-гидроксидных железных и марганцево-железных осадков и руд экзогенного происхождения от карбонатных пород и карбонатных железных руд должно обладать большой инерцией к изменению в этих процессах. Тогда уровень концентрации ферридов (вместе с другими элементами-сорбатами) должен надежно определять дометаморфическую природу метаморфизованных железных руд экзогенного происхождения.

Содержание ферридов в железистых кварцитах исследовавшихся районов (Криворожский, КМА, Приимандровский, Костомукшский) вне зависимости от абсолютного возраста (поздний архей – ранний протерозой), предполагаемой формационной принадлежности (Криворожский/Супериор ÷ Балтийский/Алгома), геологического положения, внутреннего строения железисто-кремнистых формаций, состава вмещающих пород, минерального состава железистых кварцитов и взаимосвязанной с ним степенью метаморфизма, размеров рудных тел и т.п. идентично, на порядок-полтора порядка ниже кларков этих элементов и отвечает области их концентрации в метаморфизованных и неметаморфизованных известняках и доломитах (Криворожская серия, УЩ и т.д.).

В соответствии с предложенным выше элементно-геохимическим критерием столь низкое содержание ферридов в железистых кварцитах раннего докембрия может быть следствием только дометаморфической карбонатной природы их рудного вещества (сидероплезит, сидерит).

При этом во внимание должно быть принято и то, что содержание ферридов в метаморфизованных углеродистых сланцах, связанных с железистыми кварцитами общностью разрезов, а нередко и взаимными переходами, на полпорядка-порядок выше, чем в железистых кварцитах. Если в составе железисто-кремнистых формаций действительно имелись бы первичные оксидно-гидроксидные железные осадки, они не могли бы содержать ферридов меньше, чем углеродистые сланцы – тем более на полпорядка-порядок, поскольку гидроксиды железа не только более эффективные сорбенты по сравнению с углеродистым веществом [335 и др.], но и более благоприятная среда для их удержания в процессах метаморфизма.

Признаков какого-либо дефицита ферридов в породах, связанных с железистыми кварцитами общностью разрезов, не обнаружено.

В железисто-кремнистых формациях содержание ферридов закономерно возрастает по мере огрубления текстуры пород (тонкослоистая – грубослоистая) и взаимосвязанного с ним увеличения количества силикатов, т.е. при переходе от железистых кварцитов к

малорудным сланце-кварцитам и далее сланце-кварцитам – кварцито-сланцам (см. табл. природы исчезнувших (Стойленское месторождение КМА, Приимандровский и Костомукшский районы) или частично сохранившихся (Центральное Криворожье) железистых карбонатов (хемогенные, диагенетические, гидротермальные) и одновременного контроля вывода об исключительно карбонатной дометаморфической природе рудного вещества железисто-кремнистых формаций раннего докембрия.

Индикаторная роль редких земель (РЗЭ)

Исторически редкие земли используются в реконструкциях природных объектов фанерозоя как группа элементов (РЗ, РЗЭ), самодостаточная для решения многих геологических проблем. Подобное восприятие реконструкционных возможностей РЗЭ, закрепленное в многочисленных публикациях, постепенно перекочевало и на ранний докембрий. Начиная с 1966 г. с перерывами в нашей стране и за рубежом появляются статьи с моделями железисто-кремнистого рудогенеза, основанными на закономерностях распределения РЗЭ [11, 253, 255, 276, 280, 291, 299, 302, 303 и др.], а с середины 80-х гг. к выяснению источника рудного вещества железисто-кремнистых формаций раннего докембрия привлекаются элементы изотопной Sm-Nd геохимии [349, 325, 370 и др.]. Однако продвинуться в понимании природы и условий образования железисто-кремнистых формаций раннего докембрия (ЖКФРД), как и докембрия вообще, с помощью этой группы элементов не удалось. Причин тому много. В их числе отсутствие соответствующих древних редкоземельных эталонов, противоречащее историзму использование современных генетических эталонов, субъективизм в выборе реконструкционных признаков, включая привлечение изотопной Sm-Nd геохимии к ЖКФРД с целью выяснения источника их рудного вещества, то же – в отношении методов контроля – оценке корректности моделей древнейших объектов, созданных на основе применения других методов, например, методов изотопной геохимии серы [38] и т.д.

Выше в качестве одного из принципов приоритетной реконструкции объектов раннего докембрия была выдвинута идея использования только таких свойств вещества, среды, которые, в частности, не зависят от геологического времени (только в этом случае мы можем корректно перейти от современной эпохи к раннему докембрию). В рамках геохимии РЗЭ таких свойств нет, нет и зависимостей, которые обладали бы подобным свойством. Поэтому временной барьер накладывает, в частности, ограничение на самодостаточную применимость РЗЭ к раннему докембрию в реконструкционных целях.

Тем не менее в расшифровке природы железисто-кремнистых формаций РЗЭ играют исключительно важную роль. Значение имеют, с одной стороны, контрастность поведения РЗЭ в осадочных железных рудах в зависимости от их минерального состава и условий образования, а с другой – то, что в центре развернувшейся дискуссии о происхождении железисто-кремнистых формаций оказались те минеральные формы железных руд, которые обладают наибольшей контрастностью именно в сфере элементной геохимии: оксиды/гидроксиды железа, железистые карбонаты.

К индикаторным достоинствам РЗЭ следует отнести: 1) склонность (типоморфизм) к накоплению в оксидно-гидроксидных железных рудах экзогенного происхождения и как следствие – контрастность распределения в рудах в зависимости от их минерального состава и условий образования, 2) закономерное поведение в процессах осадочной дифференциации, 3) в рамках довольно жесткой внутригрупповой связи наличие элементов с варьирующей валентностью (Ce, Eu), с различной мигрируемостью (легкие РЗЭ – тяжелые РЗЭ), 4) ограниченная подвижность в процессах метаморфизма, 5) достаточно высокий кларк в осадочных породах ($\Sigma TR \sim 200$ г/т), делающий их определение довольно простой аналитической задачей, и др.

Эту новую роль они приобретают в составе большой группы элементов-сорбатов, в которой они выступают как один элемент – только в этом случае они вместе с другими элементами того же геохимического типа (V, Cr, Co, Ni, As, P, U, Th, Y, Mo, B, Sb, Sc, Bi и т.д.) приобретают в реконструкции ЖКФРД свойство быть независимыми от геологического времени.

Соответственно критерий сорбционной емкости формулируется следующим образом: в каких бы условиях (временных – ранний докембрий – фанерозой, тектонических и пр.) ни формировались оксидно-гидроксидные осадки, они себя крайней мере трех-пяти элементов-сорбатов из числа перечисленных выше. По сравнению с ними осадочные карбонаты окажутся средой, обедненной всеми элементами-сорбатами углеродистым веществом). Акцентируя внимание на группе РЗЭ, будем помнить о том, что в генетических выводах они являются лишь одним из компонентов супергруппы элементов-сорбатов. Здесь же уместно заметить, что эффекты, выявляемые на кривых нормированного распределения РЗЭ – лантановый и европиевый максимумы, цериевый минимум и др. – не обладают свойством независимости от геологического времени и, следовательно, не могут использоваться в качестве приоритетных генетических критериев в сфере раннего докембрия.

Причиной тесной связи РЗЭ с оксидно-гидроксидными железными рудами экзогенного происхождения являются соосаждение и адсорбция. Согласно экспериментальным исследованиям [102, 151, 152, 172, 173 и др.] соосаждение лантана и церия происходит в интервале значений рН 5-9,5 (рис. 3.19), а у европия несколько сдвинуто в кислую область: 4-7,5 (рис. 3.20). Максимум адсорбции европия находится в области положительного знака заряда поверхности $\text{Fe}(\text{OH})_3$ – рН >6 и <7. В этой же области значений рН (<7,0) происходит захват значительных количеств лантана и церия, хотя максимум их адсорбции несколько смещен в область отрицательного знака заряда поверхности этого адсорбента – рН >7 и <8. В целом это указывает на отсутствие связи между величиной захвата европия, лантана, церия и зарядом поверхности $\text{Fe}(\text{OH})_3$. При значениях рН с линейным характером зависимости адсорбции от количества $\text{Fe}(\text{OH})_3$ механизм сорбции носит, вероятнее всего, обменную природу, а в области значений рН, соответствующей максимуму гидролиза сорбируемых элементов и максимальной сорбции, имеет место химическое взаимодействие гидроксильных ионов поверхностного слоя

с

и

о

н

а

м

и

т

и

п

а

с

м

р

и

с

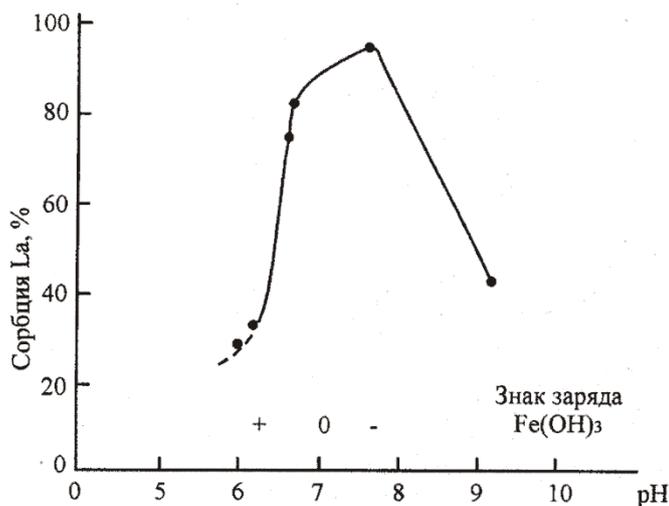


Рис. 3.19. Зависимость сорбции лантана на гидроксидах железа от рН раствора. Концентрация La – $2 \cdot 10^{-5}$ М. Время контакта с $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 30 мин. при 20°C

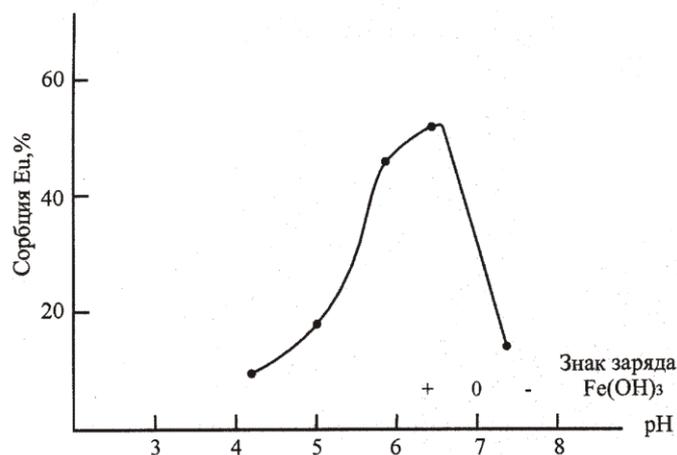


Рис. 3.20. Зависимость сорбции европия на гидроксидах железа от pH раствора. Концентрация Eu – $4 \cdot 10^{-5}$ М. Время контакта с Fe(OH)₃ 30 мин. при 20⁰С.

Гидроксиды РЗЭ (III) проявляют основной характер и слабо растворимы в воде и щелочах. В соответствии с лантаноидным сжатием произведения их растворимости изменяются от $1,0 \cdot 10^{-19}$ моль/л для лантана до $2,5 \cdot 10^{-24}$ моль/л – для лютеция; одновременно понижается сила оснований и pH начала осаждения гидроксидов (8,71-6,18). С анионами угольной, фосфорной и плавиковой кислот РЗЭ образуют труднорастворимые карбонаты, фосфаты и фториды. Значительно лучше растворимы комплексные соединения РЗЭ, в том числе с перечисленными выше лигандами.

Симптоматично, что растворимость комплексных соединений РЗЭ увеличивается от лантана к лютецию, что, как полагают, играет исключительно важную роль в осадочной геохимии этой группы элементов [10, 12, 177 и т.д.].

В природных водах РЗЭ находятся в виде ионов, комплексных ионов и коллоидов растворимость комплексных соединений содержание РЗЭ в морской и пресной воде обычно крайне низкое: $0,000013 \text{ млн}^{-1} \Sigma \text{ Y, La-Lu}$ в морской воде районов Сев. Атлантики (глубинные слои) и Тихого океана (на глубине 100 м и в 15 км к западу от Сан-Диего) и $2-60 \text{ млрд}^{-1} \Sigma \text{ Y, La-Lu}$ в пресной воде из скважины в кристаллических сланцах Вирджинии Пидмонт к западу от Вашингтона [295, 320, 364]. Низкое содержание РЗЭ в морской воде современных океанов в значительной степени определяется их быстрым извлечением природными адсорбентами, среди которых гидроксиды железа играют исключительно важную роль. Об этом свидетельствует относительная кратковременность пребывания РЗЭ в водах океанов – 400 лет и более для гольмия-лютеция, порядка 200 лет для лантана-гадолиния, кроме церия, и только порядка 50 лет для церия. В частности, дефицит этого элемента в морской воде исследователи связывают с его наиболее активным извлечением в океанические конкреции, отличающиеся, как известно,

повышенным содержанием именно церия. На фоне общего низкого содержания РЗЭ в океанах последние относительно обогащены тяжелыми лантаноидами (по сравнению с их содержанием в хондритах). Предполагают, что это является следствием или их более высокой растворимости, или более низкой сорбируемости (А.С.Неггманн, 1972).

Если к сказанному выше добавить, что РЗЭ обладают ограниченной подвижностью в процессах метаморфизма, то нетрудно прийти к выводу об исключительной перспективности использования индикаторных возможностей РЗЭ (вместе с другими элементами-сорбатами) для реконструкции вещественной природы железисто-кремнистых формаций. С этой целью автором было проведено изучение закономерностей концентрирования и распределения РЗЭ в породах железисто-кремнистых формаций Криворожского (УЩ), Курско-Белгородского (КМА, ВКМ), Костомукшского и Приимандровского (БЩ), Южно-Омолонского (ОКМ) железорудных районов, а также оксидно-гидроксидных железных рудах экзогенного происхождения, карбонатных породах и некоторых других объектах.

РЗЭ определяли инструментальным нейтронно-активационным методом в ГЕОХИ РАН (аналитики Г.М.Колесов и В.С.Воробьев) и частично – в ВИМСе (аналитики Н.М.Евстраткина, С.П.Титова, В.Б.Туманов, Н.С.Вахонин). По принятой в ГЕОХИ методике измельченные пробы массой 15 мг и стандарты ВСР и СТ-1А упаковывали в пакеты из алюминиевой фольги, помещали в пенал из высокочистого алюминия и облучали в ядерном реакторе ТВР потоком нейтронов $1,2 \cdot 10^{13}$ н/см²сек в течение 20 час. После облучения образцы переносили в необлученные стеклянные ампулы для уменьшения фоновой активности и измеряли на гамма-спектрометре с полупроводниковым Ge(Li)-детектором и 4096-канальным анализатором амплитуд импульсов. Для уменьшения возможного вклада активности изотопов с близкими энергиями гамма-излучения, но различными по величине периодами полураспада измерение образцов проводили трижды: через двое суток определяли Sm, La, через 7-10 дней – Yb, Lu, и через 20-25 дней – Eu, Tb. Расчет содержания элементов проводился в сравнении со стандартными образцами на основе измерения площадей соответствующих фотопиков с учетом времени измерения и массы образца. Ошибка определения La, Sm, Eu и Tb $\pm 5-10\%$, а Tb и Lu $\pm 10-20\%$.

Отличие методики определения РЗЭ в ВИМСе состояло главным образом в дополнительном отделении и определении церия и неодима. Около 50% выполненных в ВИМСе анализов продублировано в лаборатории ГЕОХИ. Кроме того, с целью сопоставления данных автора с ранее опубликованными материалами Ю.А.Балашова [10,

анализировавшихся проб были включены пробы, употреблявшиеся этим автором (коллекция И.А.Бергмана). Результаты анализов одних и тех же проб показывают в целом удовлетворительное совпадение. Наибольшие отклонения связаны с определением европия, который Ю.А.Балашовым определялся по разности (Gd+Eu) – Eu и на который в силу этого приходится ошибки в определении гадолиния. В качестве нормирующего использовалось содержание РЗЭ в хондритах, по Л.Хаскину и др. [312].

РЗЭ в структуре элементно-геохимической реконструкции. На практике, на первой ступени, реконструкция сводится к сравнительной оценке уровня концентрации РЗЭ: 1) в железных оксидно-гидроксидных осадках и осадочных рудах фанерозоя, 2) в разновозрастных известняках, доломитах и сидеритах, 3) в железистых кварцитах позднего архея и раннего протерозоя [51, 49 и др.].

Оксидно/гидроксидные осадочные железные руды, осадки и конкреции. Автором в качестве объектов анализа были выбраны контрастные по условиям образования экзогенные железные руды мезозойского возраста двух месторождений – Малкинского (Сев. Кавказ) и Эльтиген-Ортельского (Керченский бассейн, Крым), табл. 3.14. Руды Малкинского месторождения представлены остаточными железными рудами коры выветривания ультраосновного массива одноименного названия и продуктами их перемыва – бобовыми железными рудами. В Эльтиген-Ортельском месторождении на РЗЭ проанализированы морские оолитовые руды трех типов – табачные, коричневые и икряные. Последние с повышенным содержанием марганца. Из опубликованных работ заимствованы данные по содержанию РЗЭ в морских оолитовых рудах Сев.Кавказа (Лабино-Малкинская зона) и Болгарии (Троянский район), рудной охре Кипра, рудных илах Депрессии Бауэра (ВТП), металлоносных осадках Западно-Филиппинского бассейна, рудных корках и двух типах конкреций – мелководных и глубоководных Индийского и Тихого океанов (см. табл. 3.14). В зависимости от состава и условий образования осадочных железных руд, осадков, илов и конкреций содержание РЗЭ в данных объектах варьирует от 60 до 1600 г/т, преимущественно от 100 до 700 г/т, La/Yb отношение соответственно от 4 до 19 и 5 до 13 и Eu/Eu от 0,7 до 0,8.

Осадочные карбонатные породы и карбонатные железные руды. На РЗЭ было проанализировано 8 проб – составная проба магнезиально-известковых карбонатов надрудной толщи Криворожской серии, УЩ (Украинский щит, 1200 м опробованного керна скважин) и 7 штуфных проб железистых карбонатов железисто-кремнистой формации той же серии. Результаты анализов вместе с опубликованными данными по

с

о

д
102
е

р

Таблица 3.14

Содержание РЗЭ в оксидно/гидроксидных железных рудах, океанических
металлоносных осадках, конкрециях и корках

Элементы	Содержание, г/т									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
La	13,0	10,0	60,0	30,0	41,0	45,5	23,6	246	180	32,3
Ce	27,0	21,0	254	246	324	123	56,2	91,0	72,0	16,0
Pr	-	-	-	-	-	12,3	6,3	-	-	-
Nd	≤27,0	11,0	136	112	143	48,3	31,0	145	125	27,0
Sm	9,02	1,91	31,1	30,8	35,5	11,5	8,4	27,0	26,5	5,7
Eu	2,15	0,44	7,7	7,48	8,86	2,2	2,1	7,4	7,5	1,73
Gd	-	-	-	-	-	10,2	8,8	42,0	40,0	9,6
Tb	1,8	0,54	4,8	4,5	5,7	1,5	-	-	-	-
Dy	-	-	-	-	-	7,0	6,0	35,0	35,0	8,15
Ho	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Er						3,2	3,3	23,0	22,5	5,7
Tm	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Yb	3,5	2,78	4,8	5,0	7,6	2,4	2,5	20,0	23,0	4,1
Lu	0,50	0,40	0,57	0,71	0,94	-	-	3,3	4,0	-
Σ	120,3	60,8	597	523	685	268	151	675	567	118
La/Yb	3,7	3,6	12,5	6,0	5,4	19,0	9,4	12,3	7,8	7,9
Eu/Eu*	0,7	0,6	0,7	0,8	0,75	0,6	0,7	0,7	0,7	0,7

Элементы	Содержание, г/т									
	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
La	132	133	2,84	14,0	12,0	249	268	253	227	66,7
Ce	35	74	5,24	25,0	19,7	568	1001	803	735	21,7
Pr	-	-	-	-	-	-	52,5	-	-	15,5
Nd	127	123	2,66	8,7	9,6	-	218	251	272	59,0
Sm	26,9	26	0,71	1,2	1,9	-	44,2	44,0	51,0	14,3
Eu	7,1	6,3	0,20	1,7	1,9	-	10,4	9,4	11,0	3,6
Gd	-	-	-	-	-	-	57,3	-	-	15,1
Tb	-	4,5	0,086	0,12	0,28	-	7,6	7,1	8,1	-
Dy	-	-	-	-	-	-	47,8	-	-	13,4
Ho	-	-	-	-	-	-	10,2	-	-	-
Er	-	-	-	-	-	-	30,1	-	-	6,76
Tm	-	-	-	-	-	-	4,2	-	-	-
Yb	-	17,2	0,23	0,8	0,85	-	27,8	25,5	19,2	3,92
Lu	-	2,9	(0,042)	-	~0,12	-	4,42	4,4	3,2	-
Σ	-	250	13,7	64	54,7	-	1784	1594	1529	>220
La/Yb	-	7,7	9,6	18	14,1	-	9,6	9,9	11,8	17,0
Eu/Eu*	-	0,7	0,64	4,0	3,5	-	0,64	0,7	0,7	0,75

1 – остаточная железная руда, пр.10878 (MZ, Малкинское месторождение, Сев.Кавказ), 2 – озерная бобовая руда, пр.10876 (MZ, Малкинское месторождение, Сев.Кавказ), 3 – табачная оолитовая железная руда, пр.10871 (MZ, Эльтиген-Ортельское месторождение, Крым), 4 – коричневая оолитовая железная руда, пр.10872 (MZ, Эльтиген-Ортельское месторождение, Крым), 5 – икряная оолитовая железная руда, пр.10874 (MZ, Эльтиген-Ортельское месторождение, Крым), 6 – морские оолитовые железные руды, пр.29-75 (Лабино-Малкинская зона, Сев.Кавказ) [214], 7 – морские оолитовые железные руды, пр.2Н-12а – 5Н-358 (Троянский район, Болгария) [214], 8 – Fe-Mn рудные илы, ст. 578-02 (депрессия Бауэра, ВТП) [10], 9 – то же, ст. 574-01 [10], 10 – то же, ст. 602-02 [10], 11 – металлоносные осадки: Fe – 35,25%, Mn – 6,7%, пр.γ-6 и γ-13 (ст. 294 ПГБ, Западно- Филиппинский бассейн) [261], 12 – металлоносные осадки Тихого океана [148], 13 – железорудные осадки Красного моря, станции 1905, 1991 и 383, (Q, впадина Атлантис II) [70], 14 – железорудные осадки Красного моря, станция 1996, обр.38 (Q, впадина Дискавери) [70],

15 – железорудные осадки Красного моря, станция 224, обр.30, 33.и 35 (Q, впадина Тетис) [70], 16 – Fe-Mn корки (глубоководные поднятия в центральной части Тихого океана [290], 17 – кобальтоносные Fe-Mn корки, среднее по двум участкам (Магеллановы горы, Тихий океан) [1], 18 – Fe-Mn конкреции, мелководные, Индийский и Тихий океаны [360], 19 – то же, глубоководные [360], 20 – охра, Кипр (абс. возраст 140 млн лет) [291].

Таблица 3.15

Содержание РЗЭ в Fe и Mg-Са карбонатах Криворожской серии, УЩ, карбонатных породах Русской платформы и Fe-карбонатах формации Исуа, Зап.Гренландия

Элементы	Содержание, г/г									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
La	1,4	3,1	1,4	0,21	0,53	12,0	2,4	4,3	3,95	1,96
Ce	-	-	-	-	-	-	-	-	7,7	3,88
Pr	-	-	-	-	-	-	-	-	1,6	-
Nd	-	-	-	-	-	-	-	-	4,45	-
Sm	0,31	0,72	0,40	0,11	0,29	1,5	0,39	0,75	1,6	0,50
Eu	0,21	0,52	0,30	0,048	0,19	0,92	0,23	0,30	-	0,23
Gd	-	-	-	-	-	-	-	-	1,4	-
Tb	0,13	0,19	0,09	0,022	0,07	0,33	0,11	0,14	-	-
Dy	-	-	-	-	-	-	-	-	1,0	-
Er	-	-	-	-	-	-	-	-	0,425	-
Yb	0,73	0,74	0,24	0,07	0,30	0,76	0,70	0,43	0,375	0,80
Lu	0,13	0,14	0,04	0,011	0,05	0,12	0,12	0,06	-	0,14
Σ РЗЭ	10,0	19,9	9,3	1,8	5,3	56,1	14,0	22,0	22,5	13,1
La/Yb	1,9	4,2	5,8	3,0	1,8	15,8	3,4	10,0	10,5	2,45
Eu/Eu*	1,5	1,9	2,0	1,3	1,8	1,6	1,6	1,2	-	1,2

Элементы	Содержание, г/г									
	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
La	3,6	6,3	3,8	1,23	3,4	7,1	5,4	1,9	8,2	0,31
Ce	-	10,4	-	-	5,5	-	12,4	2,1	-	0,42
Pr	0,99	1,5	1,3	0,22	0,79	1,6	-	0,35	1,6	0,047
Nd	3,1	6,2	3,6	0,95	2,9	5,3	6,3	1,30	5,2	0,20
Sm	0,58	1,4	0,64	0,17	0,68	1,2	1,7	0,23	1,00	0,027
Eu	0,10	0,3	0,14	0,032	0,14	0,18	0,47	0,056	0,27	0,013
Gd	0,43	1,4	0,79	-	0,35	0,93	-	0,19	0,79	0,037
Tb	0,058	0,2	0,084	-	0,093	0,28	0,30	0,027	0,072	0,0065
Dy	-	1,1	-	-	-	-	-	-	-	-
Ho	0,21	-	0,26	0,031	0,086	0,27	0,4	0,026	0,12	0,0096
Er	0,21	0,7	0,38	0,082	0,41	0,76	-	0,095	0,42	0,033
Tm	0,054	-	0,063	-	0,031	0,14	-	-	0,071	0,0049
Yb	0,42	0,7	0,40	0,134	0,25	0,84	0,54	0,065	0,44	0,028
Lu	0,063	-	0,07	0,013	0,037	0,15	0,10	0,0137	-	0,0057
Σ	17,8	30,2	21,5	6,0	14,2	18,4	27,6	(6,4)	37,8	(1,14)
La/Yb	8,6	9,0	9,5	9,2	13,6	8,5	10,0	27,9	18,6	11,1
Eu/Eu*	0,63	0,7	0,62	0,6	0,83	0,56	0,85	0,9	0,92	1,2
Возраст	Совр.	MZ-KZ	C _{2,3}	S	-	-	2,1 млрд лет	2,3 млрд лет	Pcm	2,9 млрд лет

Здесь и далее: прочерк – значение не определялось.

1 – сидерит, пр. 10886, 2 – сидерит, пр. 10886/1, 3 – сидерит, пр.10886/3 (Новокриворожское месторождение, УЩ), 4 – сидероплезит, пр.109/80, 5 – сидероплезит, пр.82/80, 6 – сидероплезит, пр.50/80 (Новокриворожское месторождение), 7 – сидероплезит, пр. 10885 (месторождение Б.Глееватка, УЩ), 8 – магнезиально-известковые карбонаты надрудной толщи, пр. 10384, 1200 м

опробованного керна скважин (Криворожская серия – К₃, УЩ), 9 – карбонатные породы Руской платформы (гумидная зона, Ст-Q) [10], 10 – мономинеральная фракция карбоната из карбонатной фации железисто-кремнистой формации Исуа (3,75 млрд лет, Зап.Гренландия) [253], 11 – карбонатные отложения Флорида-Киз, пр. 2 (Флоридский залив) [313], 12 – карбонаты мезокайнозойской геосинклинали Кавказа [226], 13 – известняк Ливенуорт, пр. 1 (Болдуин, шт. Канзас) [313], 14 – известняк Байрон-Формейшен, пр.6 (Дор-Каунти, шт. Висконсин) [313], 15 – мрамор Белденс-Формейшен, пр.8 (Уэст-Ратленд, шт. Вермонт) [313], 16 – мрамор Марбл-Поинт, пр. 9 (Серко-Крик, Антарктика) [313], 17 – доломит, пр.11 (Доломитовая пачка Салмиярви, DP₂ – Финляндия) [337], 18 – мрамор Ред-Крик, пр.4 (каньон Джесси-Юинг, шт. Юта) [W.R.Hansen, цитируется по [384], 19 – известняк Редферн-Лейк, пр.3 (провинция Британская Колумбия, Канада) [313], 20 – известняк Булавая, пр.16 (Южная Родезия) [MacGregor, 1951, цитируется по [384]

Из приведенных данных следует, что вне зависимости от возраста, состава и степени метаморфизма карбонатные породы и карбонатные железные руды характеризуются крайне низким содержанием РЗЭ – $<5 \div 30-45$ г/т, редко больше; La/Yb отношение – 1,8-19, Eu/Eu* отношение – 0,6-2,0. По величине Eu/Eu* отношения карбонатные породы и карбонатные железные руды обособляются в три группы: 1) фанерозойские магнезиально-известковые карбонатные породы с низкой величиной европиевого отношения 0,6-0,9, 2) докембрийские магнезиально-известковые карбонатные породы с повышенной величиной этого отношения 0,85-1,2 и 3) докембрийские карбонатные железные руды в составе ЖКФРД (существенно мономинеральные сидероплезит-сидеритовые слои мощностью до 5-7 см) с максимальной величиной этого отношения 1,3-2,0. Последние от магнезиально-известковых карбонатных пород также отличаются более низкими значениями La/Yb отношения – 1,8-5,8 (и только в одном случае 16).

В Криворожской серии содержание РЗЭ обнаруживает также закономерную связь с химическим составом карбонатов: содержание РЗЭ в сидероплезит-сидеритовых слоях железисто-кремнистой формации ниже, чем в магнезиально-известковых карбонатных породах надрудной толщи (К₃), соответственно 17 и 22 г/т, а в группе железистых карбонатов содержание РЗЭ в сидеритовых слоях в среднем ниже, чем в сидероплезитовых, соответственно 13,2 и 19,4 г/т. Таким образом, концентрация РЗЭ в карбонатных породах Криворожской серии закономерно уменьшается по мере увеличения их железистости. Одновременно в том же направлении уменьшается La/Yb отношения от 10 в магнезиально-известковых карбонатных породах надрудной толщи до 5,9-1,8 в сидероплезит-сидеритовых слоях железисто-кремнистой формации и наоборот – увеличивается Eu/Eu* отношение от $<1,2$ в магнезиально-известковых карбонатных породах надрудной толщи до 2,0 в сидероплезит-сидеритовых слоях железисто-кремнистой формации.

Из сравнения геохимических характеристик, приведенных в табл. 3.14 и 3.15, а также литературных данных по закономерностям распределения элементов в осадочных карбонатных породах и оксидно/гидроксидных осадочных железных рудах, океанических

металлоносных осадках и др., опубликованных в [1, 70, 214, 226, 253, 261, 290, 291, 313, действительно является тем признаком, по которому устойчиво и контрастно (на 0,5-1,5 порядка и более) различаются гидроксидно/оксидные и карбонатные железные руды. Этот признак, кроме того, обладает еще рядом очень важных достоинств: во-первых, устойчивостью к метаморфизму, во-вторых, его можно сформулировать таким образом, что он становится независимым от геологического времени и его можно применять к осадочным железным рудам любого абсолютного возраста [23, 25 и др.].

В целях разбраковки природы рудного вещества ДЖКФ на карбонатную и гидроксидную (гидросиликатную) формы большое значение приобретает изучение закономерностей распределения элементов-сорбатов в углеродистых сланцах, в том числе РЗЭ. Дело в том, что ряд известных специалистов утверждают, будто в докембрийских бассейнах седиментации отложение рудного вещества железистых кварцитов происходило в гидроксидной форме, а присущее им аномально низкое содержание РЗЭ и других элементов – следствие отсутствия сорбции гидроксидами железа в силу тех или иных причин [291 и др.]. Апробировать эти представления можно двумя способами. Во-первых, проверить с помощью Li/Mg критерия саму идею отложения рудного вещества ЖКФРД в гидроксидной (гидросиликатной) форме [29, 58 и др], во-вторых, проанализировав породы иного состава, но также концентрирующих элементы сорбционным путем, например, углеродистые сланцы, тем более, что последние в разрезе тесно ассоциируют с железистыми кварцитами и претерпели один и тот же или близкий метаморфизм. Имея это в виду, мы проанализировали на РЗЭ и другие элементы углеродистые сланцы двух железорудных серий – Криворожской (ранний протерозой, УЩ) и Гимольской (поздний архей, БЩ) на Костомукшском месторождении. Результаты определения РЗЭ приведены в табл. 3.16.

Из данных этой таблицы следует, что углеродистые сланцы двух железорудных серий раннего докембрия, разобщенных во времени и пространстве, выделяются резко повышенным содержанием РЗЭ (и не только РЗЭ, см. табл. 3.11 и др.), сближающим их с оксидно/гидроксидными железными рудами. Максимальным содержанием РЗЭ характеризуются углеродистые сланцы надрудной толщи Криворожской серии (К₃) – до 300 г/т и выше (среднее 240 г/т). Содержание РЗЭ в углеродистых сланцах железисто-кремнистых формаций ниже – 100-170 г/т (среднее ~130 г/т). Это объясняется, в частности, тем, что в этих формациях углеродистые сланцы перемежаются или с кварцитовыми слоями, или с безуглеродистыми сланцами. Все это свидетельствует о том, что в бассейнах железорудной седиментации и элементы, концентрирующиеся сорбционным путем, имелись в достаточном количестве, и условия для их сорбционного захвата были достаточно благоприятными.

Причина аномально низкого содержания элементов-сорбатов в железистых кварцитах, очевидно, в другом – в карбонатной форме отложения железа, о чем речь пойдет ниже.

Таблица 3.16

Содержание РЗЭ в углеродистых сланцах железорудных серий позднего архея и раннего протерозоя Балтийского и Украинского щитов (БЩ, УЩ)

Элементы	Содержание, г/т								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
La	45	64	26	43	43	30	17	20	18
Ce	93	124	55	94	89	77	42	45	42
Nd	51	68	30	40	61	29	≤27	29	26
Sm	7,8	9,9	3,9	7,2	7,0	6,7	4,2	3,9	3,4
Eu	1,7	2,3	1,0	2,1	1,9	1,4	0,8	1,1	1,1
Tb	1,2	1,5	0,6	1,2	1,3	1,2	0,7	0,6	0,5
Yb	2,7	3,3	1,2	2,9	2,4	2,3	2,0	1,5	1,8
Lu	0,43	0,48	0,17	0,44	0,39	0,31	0,28	0,21	0,17
Σ	232	311	133	220	236	172	111	117	107
La/Yb	16,7	19,4	21,7	14,8	17,9	13,0	8,5	13,3	10,0
Eu/Eu*	0,8	0,8	0,9	0,9	0,8	0,7	0,7	0,9	1,2

1 – пр.5807, скв. 6600 (надрудная толща, К₃ – Кривой Рог, УЩ), 2 – пр.5849, содержание углерода 9,38% (то же), 3 – пр. 5873, скв. 8123 (железисто-кремнистая формация, К₂ – Кривой Рог, УЩ), 4 – пр.5894, скв 5816 (надрудная толща, К₃ – Кривой Рог, УЩ). 5 – пр.10050, скв. 6600, 5816 и др. (надрудная толща, К₃ – составная проба, 415м опробованного керна скважин: Кривой Рог, УЩ), 6 – пр.10200, скв. 229 (железисто-кремнистая формация, Костомукшское месторождение, БЩ), 7 – пр.10223, (то же), 8 – пр.10227/а, содержание углерода 2,67% (то же), 9 – пр.10379, скв. 230 (то же)

Железисто-кремнистые формации позднего архея – раннего протерозоя. При изучении закономерностей распределения РЗЭ в ЖКФРД основное внимание было сосредоточено на решении следующих задач: 1) выяснении однородности распределения РЗЭ в железистых кварцитах (проверка гипотезы полифациальной природы рудного вещества железистых кварцитов), 2) оценке уровня концентрации РЗЭ в железистых кварцитах в сравнении с уровнем их концентрации в карбонатных породах и карбонатных железных рудах, а также в окисдно-гидроксидных марганцево-железных осадках, конкрециях и железных рудах экзогенного происхождения (проверка гипотезы окисдно-гидроксидной природы рудного вещества железистых кварцитов), 3) распределении РЗЭ на фациальном профиле пород ЖКФРД (проверка гипотезы диагенетической природы железистых карбонатов в железистых кварцитах, см. раздел 3.4), 4) выявлении признаков эволюции РЗЭ в разновозрастных железистых кварцитах (поздний архей – ранний протерозой).

В связи с ограниченными аналитическими возможностями основной объем исследований в этом направлении был сконцентрирован на породах железисто-кремнистой формации Криворожской серии, а на других аналогичных формациях исследования проводились главным образом на составных пробах и в меньшем объеме.

В Криворожском железорудном районе на РЗЭ было проанализировано около 40 проб, включая 24 пробы железистых кварцитов общей мощностью опробованного керна более 600 м (табл. 3.17). Результаты анализов 20 проб сидероплезит-магнетитовых, магнетитовых и гематит-магнетитовых кварцитов из 5 разрезов железисто-кремнистой формации от рудника Ингулец на юге и до рудника Желтая река на севере и еще одной пробы железистых кварцитов Зеленовского участка в Западной полосе аномалий, выполненные в лаборатории ВИМСа и частично продублированные в лаборатории ГЕОХИ РАН, были обработаны методами математической статистики. Распределение сумм абсолютного содержания РЗЭ в железистых кварцитах Криворожского района носит мономодальный характер и подчиняется нормальному закону с параметрами: $N = 20$; $\bar{X} = 12,9$ г/т, $S = 4,6$ г/т, $V = 0,36$.

Таблица 3.17

Содержание РЗЭ в железистых кварцитах Балтийского и Украинского щитов, и Воронежского и Омолонского кристаллических массивов

Элементы	Содержание, г/т							
	1	2	3	4	5	6	7	8
La	1,75	2,4	2,7	2,5	1,6	4,8	3,1	3,6
Sm	0,64	0,49	0,68	0,49	0,42	1,2	0,61	0,66
Eu	0,27	0,20	0,29	0,21	0,18	0,65	0,35	0,32
Tb	0,16	0,13	0,16	0,14	0,11	0,24	0,17	0,16
Yb	0,56	0,54	0,59	0,69	0,52	0,65	0,73	0,63
Lu	0,10	0,09	0,09	0,11	0,06	0,09	0,12	0,12
ΣРЗЭ	14	14	17	15	11	29	18	20
La/Yb	3,1	4,4	4,6	3,6	3,1	7,4	4,2	5,7
Eu/Eu*	1,1	1,1	1,2	1,1	1,1	1,5	1,4	1,3

Элементы	Содержание г/т							
	9	10	11	12	13	14	15	16
La	3,3	1,9	2,9	2,8	2,2	2,2	2,3	2,1
Sm	1,0	0,62	0,47	0,43	0,47	0,46	0,50	0,50
Eu	0,60	0,32	0,29	0,23	0,23	0,22	0,27	0,31
Tb	0,18	0,10	0,15	0,13	0,11	0,10	0,11	0,12
Yb	0,56	0,28	0,45	0,44	0,39	0,37	0,25	0,30
Lu	0,10	0,04	0,07	0,07	0,06	0,05	0,04	0,05
ΣРЗЭ	22	2,8 12	16	15	13	13	13	13
La/Yb	5,9	6,8	6,4	6,4	5,6	5,9	9,2	7,0
Eu/Eu*	1,8	1,7	1,5	1,3	1,4	1,4	1,5	1,6

1- гематит-сидерит-магнетитовые кварциты, пр. 8005-8015 (137 м опробованного керна скважины), рудник им. Фрунзе, Криворожский железорудный район, Украинский щит (2,3-2,1 млрд лет), 2 – магнетитовые кварциты, пр. 5950 (12 м опробованного керна скважины), то же, 3 – гематит-магнетитовые кварциты, пр. 10887 (карьер, 29 штучных проб), месторождение Б.Глееватка, то же, 4 – сидероплезит-магнетитовые кварциты, пр. 10888, то же, 5 – гематит-магнетитовые и магнетитовые кварциты, пр. 10084 (490 м опробованного керна скважин), Стойленское месторождение, Старооскольский железорудный район, Воронежский кристаллический массив (2,3-2,1 млрд лет), 6 – магнетитовые кварциты, пр. 10408а/б (160 м опробованного керна скважин), Костомукшское месторождение (Карелия), Балтийский щит ($\geq 2,8$ млрд лет), 7 – гематит-магнетитовые кварциты, пр. 10414/а (46 м опробованного керна скважин), Основная рудная залежь, то же, 8 – гематит-магнетитовые кварциты, пр. 10414/б (11,5 м опробованного керна скважин), надрудная толща, то же, 9 – магнетитовые кварциты, 10952 (34,3 м опробованного керна скважин), Корпангское месторождение,

Костомукшский железорудный район, то же, 10 – магнетитовые кварциты, пр. 10409 (24,5 м опробованного керна скважин), Зап. отвалы, Костомукшский железорудный район, то же, 11 – магнетитовые кварциты, пр. 10889 (карьер, 17 штуфных проб), Оленегорское месторождение (Кольский п-ов), Балтийский щит ($\geq 2,8$ млрд лет), 12 – (магнетит-)мартитовые кварциты, пр. 10890, то же, 13 – магнетитовые кварциты, пр. 1577 (250 м опробованного керна скважин), месторождение им. ХУ-летия Октября (Кольский п-ов), то же, 14 – магнетитовые кварциты, пр. 1553, 1556 и 1559 (28 м опробованного керна скважин), месторождение им. ХУ-летия Октября, то же, 15 – сжатоскладчатые (плойчатые) мартит-магнетитовые кварциты, пр 25-37 (развал, 13 штуфных проб), Верхнеомолонское месторождение, ОКМ ($\approx \geq 2,8$ млрд лет), 16 – массивные магнетитовые кварциты, пр. 4-10 (канавы, 9 штуфных проб), то же

В связи с тем, что гематит-магнетитовые кварциты многими исследователями рассматриваются в качестве практически неметаморфизованных первичных оксидно-гидроксидных осадков, в карьере месторождения Б.Глееватка из второго железистого горизонта ($K_2^{2ж}$) было отобрано по 29 штуфных проб краснослоистых гематит-магнетитовых (пр. 10887) и серослоистых сидероплезит-магнетитовых (пр. 10888) кварцитов, и их составные пробы проанализированы на РЗЭ в лаборатории ГЕОХИ РАН. Результаты этих анализов приведены в табл. 3.17. Из их сопоставления следует, что железистые кварциты обеих разновидностей – гематит-магнетитовые и сидероплезит-магнетитовые – являются полными геохимическими эквивалентами: абсолютное содержание суммы РЗЭ в первых 17 г/т, во вторых – 15 г/т, La/Yb отношение соответственно 4,6 и 3,6, и Eu/Eu* – 1,2 и 1,1. В свою очередь они принципиально ничем не отличаются от магнетитовых и других разновидностей кварцитов пятого и шестого железистых горизонтов железисто-кремнистой формации в том же разрезе (рудник им. Фрунзе, соответственно пробы 5950 и 8005-8015, см. табл. 3.17). В целом в железистых кварцитах этого разреза (железистые горизонты $K_2^{2ж, 5ж}$ и $6ж$, 250 м опробованных горных выработок) содержится, по данным ГЕОХИ РАН, 14-17 г/т при среднем значении 15 г/т (против 13 г/т по данным ВИМСа); La/Yb = 3,6, Eu/Eu* = 1,1.

Содержание РЗЭ в железистых кварцитах зарубежных объектов (бассейны Трансвааль, Ю.Африка; Хамерсли, Зап.Австралия и др.) приведено в табл. 3.18. Как можно видеть по абсолютному содержанию, величине Eu аномалии и соотношению легких и тяжелых элементов железистые кварциты Кривого Рога, КМА и др. являются их близкими аналогами с одним второстепенным, но важным отличием: содержание РЗЭ в железистых кварцитах зарубежных объектов в среднем даже несколько ниже, чем в железистых кварцитах Криворожской, Курской и других железорудных серий.

В железисто-кремнистых формациях раннего докембрия содержание РЗЭ в очень сильной степени зависит от количества заключенных в них силикатов, особенно слоистых. В свою очередь содержание силикатов довольно жестко коррелируется со сложением пород (в общем случае): чем в породах больше силикатов, тем грубее слоистость.

Таблица 3.18

Содержание РЗЭ в железистых кварцитах Южно-Африканского, Индийского и Западно-Австралийского щитов, гнейсового комплекса Исуа (Юго-Западная Гренландия) и складчатого комплекса Северных Кордильер (горы Маккензи, С-3 Канада)

Эл-ты	Содержание, г/т									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
La	1,326	1,421	2,41	2,59	1,15	2,41	2,73	0,625	2,32	2,02
Ce	1,852	2,059	2,50	2,71	1,94	4,32	3,8	1,31	4,32	4,57
Pr	-	-	0,27	0,29	-	-	-	-	(0,67)	(0,58)
Nd	-	-	1,05	0,99	0,91	2,20	(1,50)	0,895	4,4	3,1
Sm	0,217	0,228	0,39	0,37	0,19	0,45	0,385	0,27	0,715	0,781
Eu	0,087	0,088	0,27	0,3	0,075	0,19	0,19	0,145	0,189	0,215
Gd	-	-	0,38	0,45	0,25	0,59	-	(0,57)	(0,77)	(0,81)
Tb	0,048	0,042	0,06	0,07	-	-	0,09	0,07	0,169	0,163
Dy	-	-	0,32	0,3	0,29	0,56	0,555	0,445	(1,24)	(1,53)
Ho	-	-	0,065	0,07	-	-	(0,10)	0,105	(0,30)	(0,30)
Er	-	-	0,19	0,22	0,24	0,41	-	-	(0,95)	(0,95)
Tm	-	-	0,03	0,03	-	-	-	0,05	-	-
Yb	0,261	0,242	0,25	0,23	0,24	0,40	0,425	0,315	1,21	1,24
Lu	0,062	0,052	0,034	0,04	0,04	0,06	0,072	0,0485	0,208	0,202
∑РЗЭ	6,0	6,2	8,2	8,7	5,7	12,4	11,4	5,2	17,62	16,63
La/Yb	5,1	5,9	9,6	11,3	4,8	6,1	6,4	2,0	1,9	1,6
Eu/Eu*	1,16	1,16	2,16	2,27	1,33	1,4	1,02	1,06	0,7	0,8

1 – магнетитовый кварцит, среднее из 9 анализов, супергруппа Трансвааль, Ю.Африка (2,3 млрд лет) [332], 2 – сидеритовый кварцит, среднее из 16 анализов, то же, 3 – магнетитовый кварцит, среднее из 12 анализов (MgO <2,5%), группа Бабабудан, кратон Дарвар, Индия (2,75 млрд лет) [254], 4 – гронерит-сидерит-магнетитовые кварциты (MgO >2,5%), то же, 5 – железистые кварциты, среднее из 5 анализов, формации Джиеринах и Марра-Мамба, Хамерсли, Зап.Австралия (2,6 млрд лет) [250], 6 – железистые кварциты, среднее из 7 анализов, формации Дейлз-Горж и Джофр, Хамерсли, Зап.Австралия (2,5 млрд лет), то же, 7 – магнетитовые кварциты, среднее из 2 анализов, формация Исуа, кристаллический пояс Исуа, Ю-3 Гренландия (3,8 млрд лет) [253], 8 – магнетит-сидеритовые кварциты, среднее из 2 анализов (N 11 и 12, табл. 1) [253], 9, 10 – железистые кварциты, формация Рапитан, складчатый комплекс Маккензи, С-3 Кордильеры, Канада (0,75 млрд лет) [333]

Чтобы проиллюстрировать изложенное выше положение на группу РЗЭ были дополнительно проанализированы составные пробы малорудных сланце-кварцитов (27 проб, 480 м опробованного керна) и сланце-кварциты и кварцито-сланцы (25 проб, 670 м опробованного керна). Зависимость содержания РЗЭ от сложения пород и взаимосвязанного с ним содержания силикатов показана в табл. 3.19.

Сопоставление данных, приведенных в табл. 3.19 показывает, что по мере уменьшения мощности слоев и содержания силикатов при синхронном увеличении железистости пород абсолютное содержание РЗЭ последовательно уменьшается от 61,7 г/т в сланце-кварцитах и кварцито-сланцах до 37,1 г/т в малорудных сланце-кварцитах и продолжает снижаться до 14,6 г/т в железистых кварцитах. В том же направлении величина La/Yb отношения соответственно уменьшается от 15,3 до 8,8 и 3,6, а величина Eu/Eu* отношения, напротив, возрастает от 0,9 в сланце-кварцитах и кварцито-сланцах до 1,06 в малорудных сланце-кварцитах и достигает максимума в железистых кварцитах – 1,14 (рис. 3.21).

Таблица 3.19

Содержание РЗЭ в сланце-кварцитах и кварцито-сланцах, малорудных сланце-кварцитах и железистых кварцитах железисто-кремнистой формации Криворожской серии, УЩ

Элементы, текстура	Содержание, г/т		
	сланце-кварциты и кварцито-сланцы (1)	малорудные сланце-кварциты (2)	железистые кварциты (3)
La	13,8	6,4	2,1
Ce	26,4	14,6	4,9
Nd	9,5	7,4	2,6
Sm	1,8	1,3	0,61
Eu	0,6	0,47	0,26
Tb	0,36	0,25	0,15
Yb	0,9	0,73	0,59
Lu	0,14	0,11	0,1
Σ TR	61,7	37,1	14,6
La/Yb	15,3	8,8	3,6
Eu/Eu*	1,0	1,1	1,14
Текстура	Грубослоистая	Среднеслоистая	Тонкослоистая

Составные пробы: 1 – 25 проб, 670 м опробованного керна; 2 – 27 проб, 480 м опробованного керна, 3 – 70 проб, 250 м опробованного керна и горных выработок

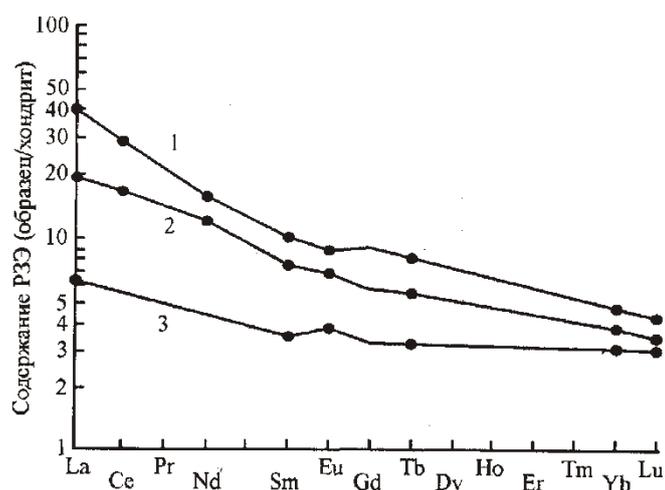


Рис. 3.21. Нормированное к хондритам [312] содержание РЗЭ в породах железисто-кремнистой формации Криворожской серии как функция их состава и сложения:

1 – грубослоистые сланце-кварциты и кварцито-сланцы; 2- среднеслоистые малорудные сланце-кварциты; 3 – тонкослоистые железистые кварциты (данные соответствуют табл. 3.3.1.18)

В разделе 3.4 используется приведенная в табл. 3.19 зависимость для разбраковки первичной природы рудного вещества железисто-кремнистых формаций – диагенетическая – хемогенная – гидротермально-метасоматическая.

Теперь уместно оценить уровень концентрации РЗЭ в железистых кварцитах с уровнем их концентрации в окисно-гидроксидных металлоносных осадках, железных рудах и т.д. экзогенного происхождения, с одной стороны, и в карбонатных породах и карбонатных железных рудах – с другой.

Среди оксидно-гидроксидных металлоносных осадков, железных руд и т.д. экзогенного происхождения нет объектов древнее 0,6 млрд лет, нет и описания объектов, метаморфизованных в условиях по крайней мере выше фации зеленых сланцев. Поэтому для сравнения используются более молодые объекты этого типа – но не сами объекты, а только те их свойства, которые не зависят от геологического времени. Одно из таких свойств – способность концентрировать элементы-сорбаты.

Среди карбонатных пород для этой цели наилучшим образом подходят известково-магнезиальные карбонатные породы верхних свит Криворожской серии и слои железистых карбонатов в железисто-кремнистой формации (= средней свите) той же серии, которые наиболее близки к железистым кварцитам по абсолютному возрасту и идентичны им по степени метаморфизма.

Результаты определения РЗЭ в оксидно-гидроксидных металлоносных океанических осадках, марганцево-железных конкрециях и железных рудах экзогенного происхождения приведены в табл. 3.14, в карбонатных породах и карбонатных железных рудах – в табл. сравнение с использованием данных по другим элементам-сорбатам (см. разделы 3.3.1.1, геохимическими эквивалентами карбонатных пород и карбонатных железных руд и, напротив, контрастно отличаются от оксидно-гидроксидных металлоносных океанических осадков, марганцево-железных конкреций и железных руд экзогенного происхождения: содержание РЗЭ в первых составляет по данным ГЕОХИ 15 г/т и по данным ВИМСа – 13 г/т, во вторых (только данные ГЕОХИ) – 17 г/т (метаморфизованные сидероплезит-сидеритовые слои в железисто-кремнистой формации) и 22 г/т (метаморфизованные известняки и доломиты) верхних свит Криворожской серии (аналогичные данные по РЗЭ в карбонатных породах приводят и зарубежные исследователи, см. табл. 3.15), и, наконец, в последних на порядок и более выше – 150-250 г/т. Следовательно, к моменту метаморфизма рудное вещество железистых кварцитов Криворожского железорудного района должно было находиться исключительно в карбонатной форме.

Аналогичные исследования, но в меньшем объеме были также проведены еще в четырех железорудных районах – Приимандровском, Костомукшском, Южно-Омолонском и КМА. Главной задачей было проверить представления о формационном и вещественном многообразии железистых кварцитов, их возрастных отличиях и по возможности оценить влияние метаморфизма и сопутствующей тектоники на индикаторные свойства РЗЭ. Результаты анализов преимущественно составных проб железистых кварцитов и сопряженных с ними пород железисто-кремнистых формаций на эту группу элементов по

отдельным районам приведены в табл. 3.17, 3.19, 3.20 и на рис. 3.21, 3.22, 3.23. Их сопоставление позволяет сделать следующие выводы.

Таблица 3.20

Содержание РЗЭ в породах железисто-кремнистой формации Оленегорской серии (поздний архей [14]); Приимандровский железорудный район, БЩ

Элементы, отношения элементов, текстура	Содержание, г/т			
	кварцито-гнейс ¹	сланце-кварциты и кварцито-сланцы ²	малорудные сланце-кварциты ³	железистые кварциты ⁴
La	10,2	4,4	3,5	2,2
Sm	1,50	0,76	0,73	0,47
Eu	0,47	0,28	0,29	0,23
Tb	0,2	0,15	0,15	0,11
Yb	0,48	0,44	0,42	0,39
Lu	0,08	0,07	0,06	0,06
Σ TR	47,6	22,4	19,7	13,0
Eu/Eu*	1,08	1,12	1,15	1,4
La/Yb	21,3	10,0	7,8	5,9
Текстура	Гигантослоистая	Грубослоистая	Среднеслоистая	Тонкослоистая

¹ Штуфная проба 5-84, Оленегорское месторождение, карьер, ² составная проба (5 частных проб, 14 м опробованного керна), скв.76, месторождение им. XV-летия Октября, ³ среднее по двум составным пробам (5 частных проб, 12 м опробованного керна), скв. 76 и 127, месторождение им. XV-летия Октября, ⁴ среднее по двум составным пробам (4 частные пробы, 267 м опробованного керна), скв. 76 и 79, месторождение им. ХУ-летия Октября

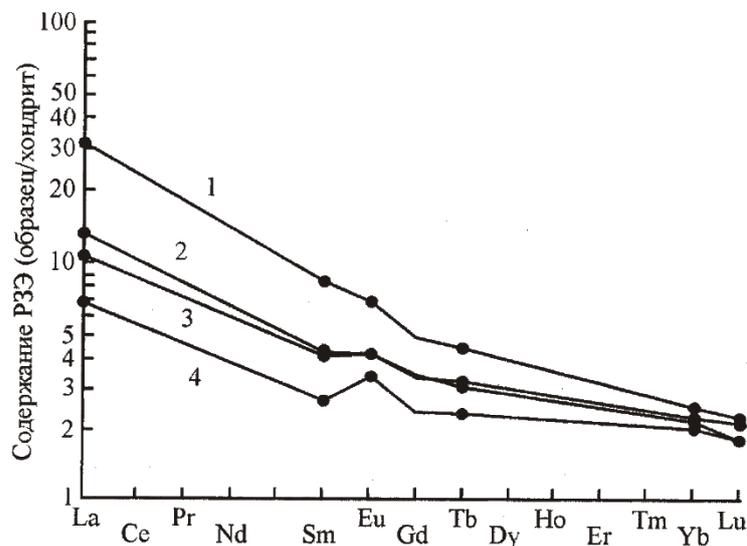


Рис. 3.22. Нормированное к хондритам [312] содержание РЗЭ в породах железисто-кремнистой формации Оленегорской серии (Приимандровский район, БЩ) как функция их состава и сложения:

1 – гигантослоистые кварцито-гнейсы; 2 – грубослоистые сланце-кварциты и кварцито-сланцы; 3 – среднеслоистые малорудные сланце-кварциты; 4 – тонкослоистые железистые кварциты (данные соответствуют табл. 3.20)

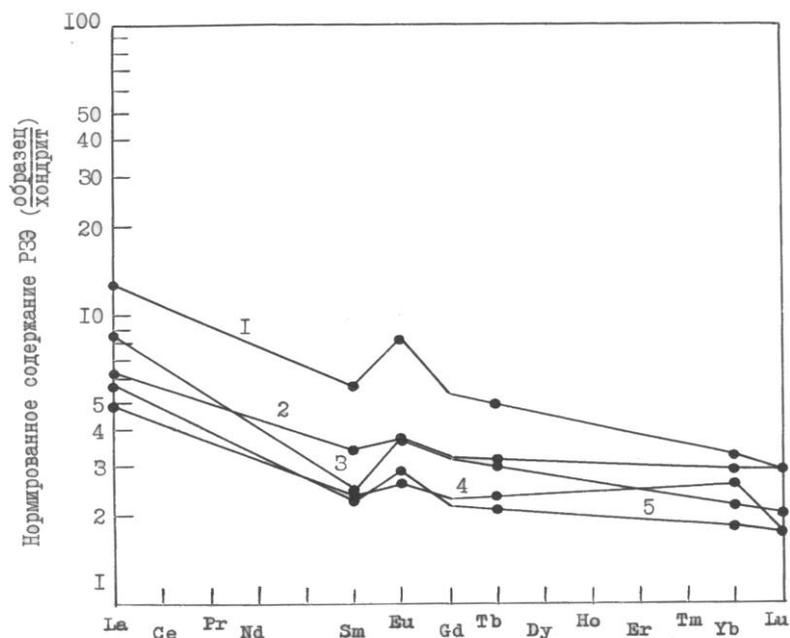


Рис. 3.23. Нормированное к хондритам [312] содержание РЗЭ в железистых кварцитах позднего архея и раннего протерозоя:

1 – Костомукшское месторождение, БЩ; 2 – Криворожский железорудный район, УЩ; 3 – Приимандровский железорудный район, БЩ; 4 – Стойленское месторождение КМА, ВКМ; 5 – Верхнеомолонское месторождение, Омолонский кристаллический массив (данные соответствуют таблицам 3.17, 3.19, 3.20 и 4.1)

1. Как и в породах железисто-кремнистой формации Криворожской серии (УЩ), концентрация РЗЭ в породах аналогичной формации Приимандровского района контролируется сложением пород и взаимосвязанным с ним содержанием силикатов и рудных минералов, и закономерно уменьшается от сланце-кварцитов и кварцито-сланцев к железистым кварцитам (см. табл. 3.19, 3.20).

Содержание РЗЭ в железистых кварцитах вне зависимости от абсолютного возраста (поздний архей – ранний протерозой), их регионального положения, предполагаемой формационной принадлежности, минерального состава, степени метаморфизма и сложения варьирует в узких пределах от 11 до 29 г/т (данные ГЕОХИ РАН) и соответствует уровню их концентрации в карбонатных породах и карбонатных железных рудах (см. табл. 3.17, 3.15).

По абсолютному содержанию РЗЭ и закономерностям их внутригруппового распределения (La/Yb, Eu/Eu*) железистые кварциты КМА (Стойленское месторождение) являются геохимическими аналогами одновозрастных с ними железистых кварцитов Криворожского железорудного района.

4. Геохимическими эквивалентами являются также плейчатые (мартит-) магнетитовые кварциты и массивные кварц-амфибол-магнетитовые руды Верхнеомолонского месторождения (ОКМ).

5. Гематит/мартит-магнетитовые кварциты Оленегорского и Костомукшского месторождений содержат РЗЭ меньше или на одном уровне с ассоциирующими с ними магнетитовыми кварцитами (в магнетитовых кварцитах Костомукшского месторождения содержится 29 г/т РЗЭ, в гематит-магнетитовых – только 21 г/т).

6. Данные, приведенные в пунктах 2-5, вместе с данными по другим элементам-сорбатам в железистых кварцитах тех же объектов (см. разделы 3.3.1.1-3.3.1.6.) свидетельствуют о том, что к моменту метаморфизма рудное вещество железистых кварцитов всех цитируемых выше районов находилось исключительно в карбонатной форме (сидероплезит, сидерит).

7. Железистые кварциты позднего архея (Костомукшский, Приимандровский и, предположительно, Южно-Омолонский железорудные районы) от железистых кварцитов раннего протерозоя (Криворожский железорудный район и КМА) отличаются существенно более высокими значениями La/Yb отношения (соответственно 4,2-9,2 и 3,1-4,6) и Eu/Eu* отношения (соответственно 1,3-1,8 и 1,1-1,2).

Последующая разбраковка природы железистых карбонатов (гидротермально-метасоматическая, диагенетическая, хемогенная) излагается в разделе 3.4.

РЗЭ и метаморфизм железистых кварцитов. Этот подраздел введен в данную главу, посвященную геохимии, потому, что именно в сфере геохимии РЗЭ получены первые результаты о поведении элементов в процессах метаморфизма.

Все железисто-кремнистые формации являются в той или иной степени метаморфизованными образованиями, и, казалось бы, прежде чем приступать к их реконструкции методами элементной геохимии, надо выяснить, можно ли к ним вообще применять элементную геохимию в указанных целях? Дело, однако, в том, что, во-первых, в настоящее время сколько-нибудь корректных методов неэлементногеохимической реконструкции метаморфизма железисто-кремнистых формаций просто не существует по очень простой причине – отсутствию соответствующих древних эталонов, т.е. железистых кварцитов с известной природой и известным изменением в процессах метаморфизма (петрографическим, петрохимическим, минералогическим, изотопно-геохимическим и др.), во-вторых, следующие положения делают возможным **приоритетное** применение к железисто-кремнистым формациям методов элементной геохимии.

Все **возможные** промышленные концентрации железа известны – их всего четыре: железистые карбонаты, железистые силикаты, гидроксиды/оксиды и сульфиды. Содержание серы в железистых кварцитах – сотые – первые десятые %, поэтому сульфидную форму можно сразу же исключить как наименее вероятную. Силикатные и оксидно/гидроксидные формы как имеющие ряд общих черт в сфере элементной геохимии

осадочных пород логично объединить в одну форму. В результате проблема реконструкции дометаморфической формы рудного вещества сводится к поискам надежных критериев его разбраковки на оксидно/гидроксидную и карбонатную формы.

Эти минеральные формы обладают наибольшей контрастностью именно в сфере элементной геохимии.

Кроме контрастности, применению элементной геохимии в указанных целях благоприятствуют узкие вариации минерального и химического состава железистых кварцитов вне зависимости от абсолютного возраста, предполагаемой формационной принадлежности и т.д., и сочетание в железистых кварцитах минералов железа с кварцем – минералом, не затушевывающим элементную геохимию минералов железа.

Вопросы применимости тех или иных методов к решению конкретных геологических проблем, включая методы элементной геохимии, определяются практикой, т.е. контролем независимыми методами, удовлетворяющими требованиям логики познания, ибо практика единственный, хотя и относительный критерий объективности наших знаний и незнаний. На текущий момент, в частности для разбраковки природы рудного вещества железистых кварцитов на дометаморфические гидроксидную и карбонатную формы, автором предложено 2-3 независимых элементно-геохимических критерия.

Именно практика показала, что элементно-геохимический подход к реконструкции метаморфизма железисто-кремнистых формаций в изложении автора является тем инструментом, который обеспечивает корректную реконструкцию их метаморфизма, и не только метаморфизма.

Закономерен следующий вопрос: насколько правомерно привлечение к сравнению с железистыми кварцитами оксидно-гидроксидных металлоносных океанических осадков, марганцево-железных конкреций и железных руд экзогенного происхождения, являющихся неметаморфизованными образованиями, еще и с этой точки зрения? Не могли ли процессы регионального метаморфизма привести к выносу РЗЭ (и других элементов-сорбатов) из протожелезистых кварцитов предполагаемой оксидной фации в такой степени, что они приобрели черты сходства с карбонатными породами и карбонатными железными рудами? Практика исследований показывает, что опасения такого рода не имеют под собой сколько-нибудь реальных оснований.

Во-первых, разница в содержании РЗЭ между карбонатными породами и карбонатными железными рудами, с одной стороны, и оксидно-гидроксидными металлоносными осадками, марганцево-железными конкрециями и железными рудами экзогенного происхождения – с другой, составляет не менее порядка. Следовательно, если бы в составе железисто-кремнистой формации Криворожского района действительно

имелись железистые кварциты оксидной фации, масштабы выноса РЗЭ (а также всех других элементов-сорбатов), необходимые для достижения ими их современного уровня в железистых кварцитах, должны были бы составить не менее 90%, что с геологической и геохимической точек зрения без одновременного выноса железа невероятно.

Во-вторых, содержание РЗЭ в железистых кварцитах Криворожского района ниже, чем в известняках (и доломитах) верхних свит Криворожской серии, метаморфизованных в совершенно одинаковой степени: в первых 14,6 г/т, во вторых – 22 г/т, что не имеет сколько-нибудь логичного объяснения, если подходить к железистым кварцитам как к оксидно-гидроксидным образованиям.

В-третьих, содержание РЗЭ в углеродистых сланцах верхних свит Криворожской серии, метаморфизованных в такой же степени, как и железистые кварциты в разрезе рудника им. Фрунзе, составляет 220-311 г/т (см. табл. 3.16), что соответствует уровню их концентрации в оксидно-гидроксидных железных рудах (см. табл. 3.14). Механизм аккумуляции РЗЭ углеродистыми сланцами и оксидно-гидроксидными железными рудами экзогенного происхождения один и тот же – адсорбция. В процессе последующего метаморфизма поведение РЗЭ в этих объектах будет зависеть от окислительно-восстановительных условий минералообразования (главным образом Се и Еu), возможности образования комплексных соединений типа $\text{Na}_3\text{La}(\text{CO}_3)_3$ и т.п., присутствия ионов, с которыми РЗЭ образуют труднорастворимые соединения (F, CO_3 , P и др.) и т.д. С этой точки зрения обращает на себя внимание практически постоянное обогащение фосфором оксидно-гидроксидных железных руд и осадков, с которым РЗЭ образуют труднорастворимые фосфаты. Кроме того РЗЭ, как известно, охотно концентрируются в фосфате кальция – апатите, и о том, что РЗЭ действительно концентрируются в апатите железистых кварцитов, свидетельствуют данные К.Лаайоки [337]. Таким образом, условия для удержания РЗЭ в оксидно-гидроксидных железных рудах и осадках в процессе их метаморфизма гораздо благоприятнее, чем в углеродистом веществе с более низким содержанием фосфора (сравним, например, содержание фосфора в углеродистых сланцах и железистых кварцитах Криворожской серии, см. табл. 3.51). Однако содержание РЗЭ в углеродистых сланцах Криворожской серии более чем на порядок выше, чем в железистых кварцитах при совершенно одинаковой степени их метаморфизма.

Для выяснения реальных масштабов привноса-выноса РЗЭ в процессе метаморфизма железисто-кремнистой формации Криворожской серии было проведено два вида исследований. С одной стороны, выполнены анализы полуслоев с контрастной сменой минерального состава (сидероплезит – хлорит, сидероплезит – магнетит и магнетит – мартит: последняя пара относится к Оленегорскому месторождению, БЩ) – см.

рис. 3.10 и 3.24, которые позволяют оценить масштабы перераспределения РЗЭ в условиях, приближающихся к метасоматическому замещению, с другой – проведено определение РЗЭ в железистых кварцитах с различной степенью метаморфизма

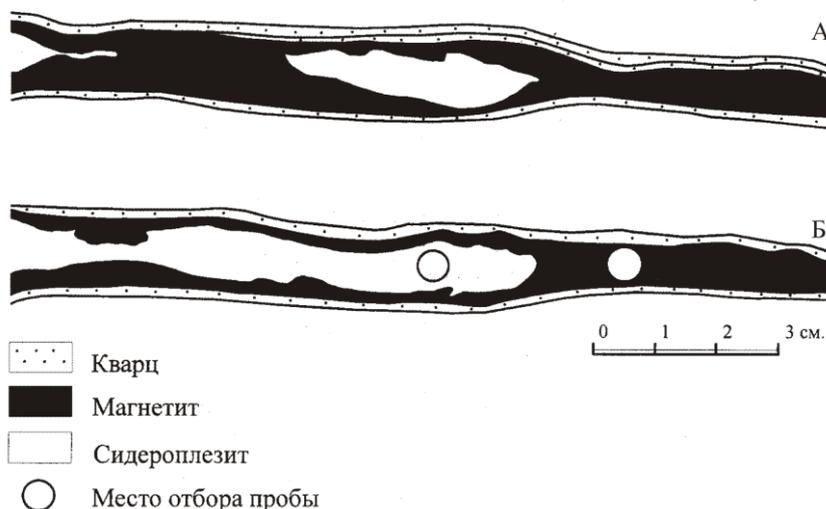


Рис. 3.24. Контрастное внутрислойное замещение сидероплезита магнетитом. Рис. с натурального полированного образца 15x10x1,5 см (А, Б – противоположные стороны образца). Центральное Криворожье, месторождение Новокриворожское (УЩ)

Особенность образцов с контрастной сменой минерального состава в слоях – эквивалентность первичной литологии в полуслоях одного слоя. Разница в содержании РЗЭ и других элементов в полуслоях каждого слоя будет в этом случае определяться исключительно метаморфизмом. Результаты анализов четырех таких образцов на группу РЗЭ приведены в табл. 3.21, а двух образцов на петрогенные компоненты – в табл. 3.22; их сопоставление свидетельствует о следующем.

При послойном контрастном замещении сидероплезита железистым хлоритом (обр. 82/80) содержание РЗЭ и особенности их внутригруппового распределения (La/Yb , Eu/Eu^*) сохраняются практически без изменения; сумма РЗЭ соответственно 5,3 и 4,7 г/т.

2. Замещение сидероплезита глиноземистым хлоритом (обр. 109/80) сопровождается почти трехкратным увеличением содержания РЗЭ (соответственно 1,8 и 5,1 г/т), более чем двукратным возрастанием величины La/Yb отношения при практически неизменной величине Eu^*/Eu отношения.

3. Замещение сидероплезита с аномально высоким содержанием РЗЭ (56 г/т) магнетитом (обр. 50/80) с учетом разницы в плотностях приводит почти к двукратному уменьшению содержания РЗЭ с преимущественным выносом тяжелых элементов; величина Eu/Eu^* отношения сохраняется без изменения. Одновременно послойное замещение железистых карбонатов магнетитом сопровождается привносом кислорода при

активном удалении углекислоты и магния; в меньшей степени выносятся марганец, кальций и кремнезем.

Таблица 3.21

Содержание РЗЭ в биминеральных слоях с контрастными фронтами замещения:
 1 – сидероплезита магнетитом, обр. 50/75 (рис. 3.3.1.9), 2 – магнетита гематитом, обр. 25/75, 3 – сидероплезита железистым хлоритом, обр. 82/80 (рис. Ш.2.8), 4 – сидероплезита глиноземистым хлоритом, обр. 108/80. Образцы 50/75, 82/80 и 109/80 – Криворожский район, месторождение Новокриворожское, образец 25/75 – Приимандровский район, Оленегорское месторождение

№ образца	50/75		25/75		82/80		109/80	
	Sidpl	Mgt	Mgt	Mrt	Sidpl	Chlor	Sidpl	Chlor
элементы	Содержание, г/т							
La	12,3	5,03	1,4	0,47	0,53	0,48	0,21	0,87
Ce	19,4	8,49	-	-	-	-	-	-
Nd	11,0	4,81	-	-	-	-	-	-
Sm	1,89	0,83	0,18	0,14	0,29	0,27	0,11	0,20
Eu	1,10	0,44	0,107	0,063	0,19	0,17	0,048	0,091
Tb	0,35	0,14	0,047	0,024	0,07	0,06	0,022	0,043
Yb	1,16	0,23	0,15	0,06	0,30	0,26	0,07	0,11
Lu	0,18	0,03	0,023	0,01	0,05	0,045	0,011	0,017
Σ TR	56	23	6,3	3,0	5,3	4,74	1,84	5,06
Eu/Eu*	1,8	1,6	1,5	1,4	1,8	1,8	1,3	1,3
La/Yb	11	22	9,3	7,8	1,8	1,8	3,0	7,3

Таблица 3.22

Содержание петрогенных элементов в биминеральных слоях железистых кварцитов с контрастными фронтами замещения 1 – сидероплезита магнетитом, обр. 50/75 – Новокриворожское месторождение, карьер, и 2 – магнетита гематитом, обр. 25/75 – Оленегорское месторождение, карьер

Оксиды	Содержание, %			
	Обр. 50/75		Обр. 25/75	
	Sidpl	Mgt	Mgt	Mrt
SiO ₂	12,83	6,45	14,20	25,12
Al ₂ O ₃	0,18	0,14	0,23	0,22
FeO	34,29	29,10	20,51	1,29
Fe ₂ O ₃	3,21	54,82	60,05	68,30
TiO ₂	<0,005	0,005	<0,005	0,005
CaO	1,78	0,51	1,23	1,15
MgO	10,53	1,70	2,45	2,06
MnO	0,71	0,15	0,094	0,024
K ₂ O	0,09	0,12	0,14	0,14
Na ₂ O	0,10	0,10	0,16	0,16
P ₂ O ₅	0,10	0,11	0,075	0,034
CO ₂	34,33	4,86	<0,1	0,33
H ₂ O-	0,06	0,12	0,02	0,02
H ₂ O+	2,30	1,72	0,82	0,90
Σ	100,51	99,99	99,98	99,75

Примечание. Sidpl – сидероплезит, Mgt – магнетит, Mrt – мартит

4. Послойное замещение магнетита гематитом (обр. 25/75) в железистых кварцитах Оленегорского месторождения (Приимандровский железорудный район) сопровождалось выносом 55% РЗЭ (содержание РЗЭ соответственно 6,8 и 3,0 г/т); изменение закономерностей внутригруппового распределения РЗЭ носили второстепенный характер. Вместе с кислородом приносился кремнезем, разубоживающий рудный слой; соответственно резко возросла доля оксидного железа при снижении общего железа. Кроме РЗЭ, из магнетитового слоя выносились марганец и фосфор.

Из рассмотренных примеров следует, что в процессе контрастного внутрислоевого замещения сидероплезита хлоритами и магнетитом и магнетита гематитом в условиях метаморфизма, приближающегося по своему характеру к локальному метасоматозу, меняются главным образом абсолютное содержание РЗЭ и La/Yb отношение, тогда как отношение Eu/Eu* остается практически без существенного изменения. Степень выноса РЗЭ варьирует от незначительной до 60%, максимальный привнос составил 300% (этот случай приходится на замещение сидероплезита с крайне низким содержанием РЗЭ – 1,8 г/т – глиноземистым хлоритом). Замещение сидероплезита глиноземистым хлоритом и магнетитом с изменением абсолютного содержания РЗЭ сопровождается относительным увеличением доли легких РЗЭ.

В более крупном масштабе при сопоставлении железистых кварцитов Центрального Криворожья, метаморфизованных в условиях фации зеленых сланцев, с железистыми кварцитами Южного и Северного Криворожья, метаморфизованных в условиях эпидот-амфиболитовой (и амфиболитовой) фаций, увеличению степени метаморфизма железистых кварцитов в указанном диапазоне формально сопутствует уменьшение содержания РЗЭ на величину около 20% (соответственно 13,5 и 11,0 г/т, данные ВИМСа).

Однако на самом деле это уменьшение связано, по-видимому, не столько со степенью метаморфизма железистых кварцитов, сколько с проявлением регрессивной мартитизации. Действительно, содержание РЗЭ в наиболее высокометаморфизованных железистых кварцитах Зеленовского участка составляет 12,0 г/т, т.е. по существу такое же, как и в наименее метаморфизованных железистых кварцитах Центрального Криворожья (13,5 г/т), тогда как в менее высокометаморфизованных железистых кварцитах Желтореченского участка (но испытавших регрессивную мартитизацию!) оно заметно ниже – 8,2 г/т. Поскольку в исследованном образце 25/75 (см. выше) контрастная послойная мартитизация приводит к выносу РЗЭ, логично связывать пониженное содержание этой группы элементов в железистых кварцитах Желтореченского участка (8,2 г/т против 13,5 г/т в железистых кварцитах Центрального Криворожья) не с более высокой степенью их метаморфизма, а с частичной мартитизацией магнетита.

Но и в этом случае, т.е. с учетом мартитизации, изменение содержания и закономерностей внутригруппового распределения РЗЭ в железистых кварцитах в процессе метаморфизма следует отнести к явлениям второстепенного значения. Исследования показывают, что на содержание РЗЭ в железистых кварцитах в гораздо большей степени влияют состав и количество силикатов. Так, например, в малосиликатных железистых кварцитах содержание РЗЭ составляет 10-15 г/т, тогда как в железистых кварцитах с эквивалентной степенью метаморфизма, но более высоким содержанием силикатов – 15-27 г/т (рудник им. Фрунзе и уч.Скелеватский-магнетитовый), а в малорудных сланце-кварцитах еще выше – 37,0 г/т (все разрезы Криворожской структурно-формационной зоны).

Таким образом следует, что если за основу принять максимальную установленную степень выноса РЗЭ в железистых кварцитах Криворожского района, равную 60% – на эту величину происходит уменьшение содержания РЗЭ при контрастном послыном замещении сидероплезита (56 г/т) магнетитом (22 г/т, обр. 50/80) – то и в этом случае железистые кварциты предполагаемой оксидной фации должны были бы содержать РЗЭ почти на полпорядка больше, чем их содержится в железистых кварцитах в среднем. Поэтому крайне низкое абсолютное содержание РЗЭ в железистых кварцитах Криворожского железорудного района – на порядок более низкое по сравнению с оксидно-гидроксидными металлоносными осадками, марганцево-железными конкрециями и железными рудами экзогенного происхождения и, напротив, его строгое соответствие уровню концентрации элементов этой группы в карбонатных породах и карбонатных железных рудах, отсутствие признаков сколько-нибудь существенного выноса РЗЭ из железистых протокварцитов в процессе метаморфизма, и, поскольку те же самые закономерности наблюдаются и для других элементов-сорбатов (V, As, P, Y, Sc, U и др.), – все это свидетельствует о том, что рудное вещество железистых кварцитов данного района к моменту метаморфизма действительно находилось исключительно в карбонатной форме (сидероплезит, сидерит).

Индикаторная роль скандия

В работах по железисто-кремнистым формациям раннего докембрия (ЖКФРД) скандий относится к числу неиспользуемых и довольно редко определяемых элементов. Этому, вероятно, способствуют его невысокий кларк (~ 10 г/т, по А.Виноградову [73]), низкое (ниже чувствительности обычных спектральных методов анализа) содержание в железистых кварцитах раннего докембрия и, кроме того, недостаточно ясное представление о смысле и/или необходимости изучения закономерностей его распределения в древних железных рудах. Между тем для реконструкции природы рудного вещества ЖКФРД скандий важен во многих отношениях [47]. Во-первых, он концентрируется в фемических минералах пород –

пироксенах, амфиболах и др., и поскольку именно с выветриванием основных пород исследователи обычно связывают поступление железа в древние бассейны седиментации, тем самым «автоматически» решается проблема источника этого элемента. Во-вторых, скандий относится к элементам, сравнительно малоподвижным в процессах метаморфизма, что должно иметь немаловажное значение для реконструкции природы древних железных руд, являющихся метаморфизованными образованиями. В-третьих, скандий энергично сорбируется гидроксидами железа, начиная с области пониженных значений pH, которые чаще всего постулируются для вод древних бассейнов седиментации. Следовательно, эту особенность скандия логично использовать в индикаторных целях для выявления в ЖКФРД железистых кварцитов гидроксидной фации, тем более, что среди исследователей такого рода задачу никто не ставил, и надежных данных по распределению скандия в породах формаций этого типа практически нет. (Данные по скандию, опубликованные в работе [308], автор считает неудовлетворительными. Речь идет о чрезмерном – на порядок, а, возможно, большем, чем на порядок, завышении содержания практически, по-видимому, всех малых элементов, включая скандий, в железисто-кремнистых формациях Канады. Причины завышения не совсем ясны. К тому же выводить и приводить среднее содержание по образцам без учета тех, в которых содержание ниже чувствительности метода, а последних во многих случаях оказывается более 50%, тем более пользоваться такими средними данными, едва ли оправдано. Кроме автора, на чрезмерное завышение данных, в частности по бору, в той же работе [308] обращают внимание М.Траскотт и Д.Шоу [378]. По материалам последних в магнетитовых слоях железистых кварцитов Онтарио (Канада) содержится менее 2 г/т бора, в кварцитовых, как правило, меньше 6 г/т. По И.Бергману и Е.Савиновой [54, 55], в железистых кварцитах Криворожской (УЩ) и Гимольской (БЩ) серий бора меньше 10 г/т. А по Г.Гроссу и Ч.Мак-Леоду в железистых кварцитах различных типов и фаций Канады типа Супериор (Криворожский) среднее содержание бора 210 г/т, а типа Алгома (Балтийский) и того больше – 410 г/т – без учета образцов, в которых содержание бора ниже чувствительности метода).

Условия и характер сорбции скандия на водном оксиде железа изложены в [102, и др.]. В частности, согласно имеющимся данным скандий оказывается близким аналогом европия (III). Оба элемента начинают сорбироваться при $\text{pH} > 5$. Далее, при неизменном положительном знаке заряда поверхности $\text{Fe}(\text{OH})_3$ сорбция скандия (и европия) резко возрастает, достигает максимума в области значений pH 6,5-7,0, а затем почти сразу же скачкообразно снижается и при $\text{pH} > 9$ практически прекращается. Падение сорбции с увеличением концентрации гидроксильных ионов в растворе связывают с такими причинами как образование недиссоциированных молекул $\text{Sc}(\text{OH})_3$, различными типами полимеров, образованием коллоидов и т.п. В целом характер сорбции зависит от условий,

в которых находится система. Так, при частичном осаждении водного оксида железа в присутствии элементов, гидролизующихся при больших значениях pH, чем pH осаждения $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (pH 2-3), преобладающим будет обменный механизм. Последний, по-видимому, также будет иметь место для всех значений pH, при которых наблюдается линейный ход зависимости сорбции от количества $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Напротив, в интервале значений pH, соответствующих области гидролиза скандия (и его максимальной сорбции), должно иметь место химическое взаимодействие гидроксильных ионов в составе $\text{Fe}(\text{OH})_3$ поверхностного слоя частиц с ионами типа $\text{Sc}(\text{OH})^{2+}$.

Выпадение в осадок $\text{Sc}(\text{OH})_3$ происходит при pH = 6,1, поэтому катионная форма миграции скандия Sc^{3+} возможна лишь в кислых средах. В природе преобладают слабокислые, нейтральные и умеренно щелочные воды (pH морской воды 8,3), в которых скандий может переноситься или в виде комплексных ионов типа $\text{Sc}(\text{CO}_3)_2^{1-}$, или в сорбированной форме. Симптоматично, что в морской воде (pH 8,3) содержится только около $4 \cdot 10^{-9}\%$ скандия [363]. Последнее свидетельствует об активном извлечении этого элемента из морской среды. В соответствии с приведенными выше результатами экспериментальных исследований существенную роль в этом процессе должны, несомненно, играть оксиды-гидроксиды железа. Имея это в виду, представлялось логичным провести сопоставление закономерностей распределения скандия в экзогенных железных рудах гидроксидно-оксидного и карбонатного составов и использовать их геохимические отличия для реконструкции природы рудного вещества ЖКФРД. Для этого автором был собран аналитический материал по содержанию скандия в металлоносных осадках, океанических конкрециях, экзогенных гидроксидно-оксидных железных рудах и различных по составу карбонатах, а также выполнено около 100 анализов на скандий с целью расширения данных по гидроксидно-оксидным железным рудам экзогенного происхождения, метаморфизованным карбонатным породам и элементно-геохимической характеристике железистых кварцитов и других пород железисто-кремнистых формаций позднего архея (Костомукшский и Приимандровский районы, и Омолонский кристаллический массив) и раннего протерозоя (Криворожский район и КМА).

Скандий определяли инструментальным нейтронно-активационным методом одновременно с редкими землями и другими элементами по методике, разработанной в ГЕОХИ РАН [51] (аналитики Н.М.Евстраткина, С.П. Титова, В.Б.Туманов и Н.С.Вахонин). Ошибка определения $\pm 10-20\%$. Около 50% анализов продублировано в ГЕОХИ РАН. Расхождения в результатах анализов, выполненных в лабораториях обоих институтов, не превышают 20-30%.

В соответствии с изложенными выше положениями результаты опубликованных и выполненных анализов на скандий были, в частности, сведены в три группы. В первую группу вошли данные по содержанию скандия в оксидно-гидроксидных марганцево-железных металлоносных осадках, конкрециях и экзогенных железных рудах (табл. 3.23). По данным этой таблицы, содержание скандия варьирует от менее 0,2 г/т в озерных марганцево-железных конкрециях до 65 г/т в бурых железняках Вюртемберга, а в отдельных случаях может достигать еще более высоких значений (максимально 650 г/т). Соответственно среднее содержание скандия в объектах первой группы составит величину порядка 8,0 г/т, что примерно на 1/3 ниже его содержания в глинистых сланцах (13 г/т: [379]).

Совершенно иной уровень концентрации скандия свойственен карбонатным породам и карбонатным железным рудам осадочного происхождения, объединяемым во вторую группу (табл. 3.24).

Таблица 3.23

Содержание скандия в оксидно/гидрооксидных марганцево-железных металлоносных осадках, конкрециях и железных рудах экзогенного происхождения

Конкреции, осадки, руды; местонахождение	Число анализов	Содержание Sc, г/т	Ссылка
Табачная оолитовая железная руда (проба 10871), Эльтиген-Ортельское месторождение, Крым	1	<0,4	Данные автора
Бобовая железная руда (проба 10876), Малкинское месторождение, Сев. Кавказ	1	1,9	То же
Бобовая магнетитовая руда, (проба 10908), то же	1	8,0	«
Бурый железняк (бобовая руда), Вюртемберг, Германия	1	65	97
Минеттовая руда, Петтинген, Лотарингия, Франция	1	6,5	То же
Оолитовая железная руда, Нуциц, Богемия, Чехия	1	6,5	«
Оолитовый красный железняк, Клинтон, США	1	6,5	«
Красные гематитовые слои осадочного происхождения – продукты подводной гидротермальной деятельности, комплекс Эльбингерёде, Гарц, Германия		До 650	342
Оолитовая гематитовая руда, Клинтон, США	2	0; 7	328
То же, с глауконитом, Мартин, США	6	7-15	То же
Марганцево-железные конкреции, оз.Мичиган, Грин-Бей	9	0,2-1,8	285
То же, Литл Траверз-Бей	3	0,2-0,6	То же
Марганцево-железные конкреции, экспедиция «Челленджера», ст. 286	1	3,3	97
Марганцево-железные конкреции, Тихий океан	10	7-15	317
То же		9,7	135

Действительно, содержание скандия в метаморфизованных известняках (и доломитах) надрудных свит Криворожской серии только 2,1 г/т, а в неметаморфизованных и метаморфизованных известково-магнезиальных карбонатных породах других регионов мира еще ниже – 0,4-2,0 г/т (повышенное содержание скандия в отдельных пробах морских известняков Южной Германии до 7,31 г/т является следствием высокого содержания этого элемента в их кластогенной фракции), в железистых карбонатах железисто-кремнистой

формации Криворожской серии – 0,9 г/т с вариациями от 0,08 до 0,15 г/т в сидеритах и от 0,11 до 3,4 г/т в сидероплезитах. Среднее содержание скандия в карбонатных породах составит величину порядка 1 г/т, что будет соответствовать его кларку в карбонатных породах, по обнаружены карбонаты с содержанием скандия до 10-30 г/т, а в отдельных случаях даже до 100 г/т и более (?). В частности, необычно высокое содержание скандия (4-30 г/т) было обнаружено П.Долезелем и Э.Шроллом в гидротермальных сидеритах железорудных месторождений Западной Европы [281] и еще более высокое – Р.Богочем и др. в доломитах (36-110 г/т), брейнеритах (36-117 г/т) и кальцитах (60-154 г/т.) альбититового комплекса Тарр (Юго-восточный Синай) [260]. Однако природа этих аномалий, кроме данных рентгенофазового анализа, детально не изучалась.)

Таблица 3.24

Содержание скандия в метаморфизованных осадочных (и осадочных) карбонатных породах и карбонатных железных рудах

Карбонатные породы/ руды, местонахождение	Возраст	Содержание Sc, г/т	Ссылка
Известняки и доломиты, пр.10384 (1220 м опробованного керна скважин), Криворожская серия, Криворожский район, УЩ	PR ₁	2,1	Данные автора
Сидероплезит, пр. 10885 (слой в железистом кварците), Криворожская серия, месторождение Б.Глееватка	То же	0,07	То же
То же, пр. 50/80, месторождение Новокриворожское	«	1,0	«
То же, пр. 82/80	«	1,9	«
То же, пр.109/80	«	0,11	«
То же, пр. 112/80	«	3,4	«
Сидерит, пр. 10886 (слой в кварцито-сланцах), месторождение Новокриворожское	«	0,1	«
То же, пр. 10886/1	«	0,15	«
То же, пр. 10886/3	«	0,08	«
Известняк, Ливенуорт, шт.Канзас, США	Pcm	0,4	353
То же, Флорида-Бей, шт.Флорида, США	«	1,5	То же
То же, Редферн-Лейк, провинция Британская Колумбия, Канада	«	1,0	«
Оолитовый известняк, Клив-Хилл, Англия	«	1,6	«
Доломит. Лапландия, Финляндия	«	(1,0)	382
Мрамор, Серко-Крик, Антарктида	«	0,47	353
То же, формация Бельденс, шт.Вермонт, США	«	0,97	То же
Известняки, супергруппа Трансвааль, Ю.Африка	PR ₁	1,69	332
Доломиты, то же	То же	2,04	То же
Карбонатные породы (кларк)		1,0	379

Таким образом, по уровню концентрации скандия окисно-гидроксидные марганцево-железные осадки, конкреции и экзогенные железные руды, с одной стороны, и осадочные карбонатные породы и карбонатные железные руды – с другой образуют две контрастные группы природных объектов – в первых содержание скандия порядка 8 г/т, во

вторых – порядка 1 г/т. Столь контрастное различие должно обладать значительной содержанием скандия (вместе с абсолютным содержанием других элементов-сорбатов) должно служить эффективным индикатором природы рудного вещества ЖКФРД (сидеритовая – оксидно/гидроксидная).

Железисто-кремнистые формации раннего докембрия. В изучении закономерностей распределения скандия в древнейших железорудных сериях основной акцент был сделан на породах железисто-кремнистой формации Криворожского района и в меньшей степени – на породах железисто-кремнистых формаций других районов (КМА, Костомукшский и Приимандровский районы, Верхнеомолонское месторождение ОКМ).

В Криворожском железорудном районе на скандий были проанализированы 29 проб железистых кварцитов общей мощностью опробованного керна около 870 м (5 разрезов), составные пробы малорудных сланце-кварцитов, сланце-кварцитов и кварцито-сланцев, а также породы архейского фундамента – Саксаганские плагиограниты (3 млрд лет [230]) и еще более древние (?) амфиболиты (табл. 3.25).

В соответствии с данными табл. 3.25 содержание скандия в железистых кварцитах Криворожской серии изменяется от <0,4 до 1,7 г/т. Распределение скандия (N = 29) подчиняется нормальному закону с параметрами: $\bar{X} = 0,82$ г/т, $S = 0,49$ г/т. Какой-либо зависимости распределения скандия от стратиграфического положения железистых кварцитов не обнаружено.

Содержание скандия в железистых кварцитах в сколько-нибудь явной форме также не зависит от степени их метаморфизма. Симптоматично, что содержание скандия в наиболее высокометаморфизованных железистых кварцитах рудников Ингулец и Желтая река и участка Зеленовского даже несколько выше (0,6-0,9 г/т), чем в самых низкометаморфизованных аналогах Центрального Криворожья (<0,5-0,64 г/т – участок Скелеватский-магнетитовый и рудник им. Фрунзе).

В приведенных для сравнения железистых кварцитах формации Курумун, супергруппа Трансвааль (Ю.Африка), содержание скандия существенно ниже, чем в железистых кварцитах Кривого Рога (соответственно 0,13-0,21 и 0,82 г/т), причем содержание скандия в железистых кварцитах **оксидной** фации (0,13 г/т) оказалось почти в два раза ниже, чем в железистых кварцитах **сидеритовой** фации (0,21 г/т) (см. табл. 3.25).

Определение скандия в полуслоях с контрастной сменой состава по латерали сидероплезит – магнетит, сидероплезит – хлорит и магнетит – мартит (табл. 3.26) показывает, что замещение одних минералов другими сопровождается локальным выносом-привносом этого элемента, масштабы которого достигают 50-100%. Однако в

силу их локального характера, а также случаев противоположной направленности результирующее содержание скандия в железистых кварцитах остается примерно на одном и том же низком уровне.

Таблица 3.25

Содержание скандия в породах раннепротерозойской железисто-кремнистой формации Криворожской серии и архейского фундамента, Криворожский район, УЩ.
Для сравнения приведено содержание скандия в железистых кварцитах супергруппы Трансвааль, Ю.Африка [332]

Породы, место отбора пробы	Горизонты железисто-кремнистой формации	Число проб и мощность интервалов опробования	Содержание Sc, г/т
Железистые кварциты, рудник Ингулец	K ₂ ^ж	2 пробы, 95 м	<u>0,9*</u> 0,63-1,46
То же, уч. Скелеватский-магнетитовый	K ₂ ^{4ж}	7 проб, 314 м	<0,4
То же	K ₂ ^{2ж}	3 пробы, 130 м	<u>1,1</u> 0,9-1,18
То же	K ₂ ^{1ж}	1 проба, 16 м	1,7
Железистые кварциты, рудник им. Фрунзе	K ₂ ^{7ж}	1 проба, 12 м	0,8
То же	K ₂ ^{6ж}	6 проб, 85 м	<u>0,65</u> <0,4-0,95
То же	K ₂ ^{5ж}	2 пробы, 24 м	<0,4
То же	K ₂ ^{2ж}	2 составные пробы, ~ 100 м	<u>0,35</u> 0,3-0,4
Железистые кварциты, рудник Желтая Река	K ₂ ^ж	4 пробы, 72 м	<u>0,8</u> <0,4-1,54
Железистые кварциты, уч.Зеленовский	K ₂ ^ж	1 проба, 15 м	0,6
Малорудные сланце-кварциты (все разрезы)	K ₂ ^{ж-сл}	27 проб, 480 м	1,9
Сланце-кварциты и кварцито-сланцы (все разрезы)	K ₂ ^{сл}	25 проб, 670 м	4,7
Саксаганские плагиограниты, карьер Октябрьский		1 проба, штуф	8,7
Метабазиты, рудник им. Фрунзе, ш.Северная		1 проба, Штуф	29,5
Железистые кварциты оксидной фации. Формация Куруман Супергруппы Трансвааль, Ю.Африка			0,13
Железистые кварциты сидеритовой фации, то же			0,21

В числителе среднее значение, в знаменателе – размах содержания

По мере увеличения в породах железисто-кремнистой формации Криворожской серии примеси силикатных минералов и уменьшения количества рудных минералов содержание скандия закономерно и резко возрастает от 0,82 г/т в железистых кварцитах до

1,9 г/т в малорудных сланце-кварцитах и достигает максимума – 4,7 г/т – в сланце-кварцитах и кварцито-сланцах (табл. 3.27). По сравнению с железистыми кварцитами породы архейского фундамента, которые предположительно служили источником рудного (и нерудного) вещества, содержат скандия на порядок и более выше – 8,7 г/т в Саксаганских плагиогранитах и 29,5 г/т в амфиболитах (см. табл. 3.25).

Таблица 3.26

Содержание скандия в полуслоях железистых кварцитов Криворожского (УЩ) и Приимандровского (БЩ) районов с контрастными фронтами замещения: сидероплезит ← магнетит, сидероплезит ← хлорит и магнетит ← мартит

Район, месторождение, № образца	Состав полуслоев, содержание Sc, г/т			
	хлоритовый	сидероплезитовый	магнетитовый	мартитовый
Криворожский, Новокриворожское				
50/80		1,0	0,6	
82/80	3,7	1,9		
112/80	4,5	3,4		
Приимандровский, Оленегорское				
25/75			0,4	0,5

Таблица 3.27

Распределение скандия в триаде сланце-кварцита и кварцито-сланцы – малорудные сланце-кварцита – железистые кварцита железисто-кремнистых формаций Криворожской (УЩ) и Оленегорской (БЩ) серий

Район, месторождение; текстура	Содержание Sc, г/т		
	сланце-кварцита и кварцито-сланцы	малорудные сланце-кварцита	железистые кварцита
Криворожский (все разрезы)	4,7	1,9	0,82
Приимандровский:			
им. XV-летия Октября	1,0	0,9	0,7
Оленегорское	8,0*		0,3
Текстура	Грубослоистая	Среднеслоистая	Тонкослоистая

*Кварцито-гнейс

Таким образом, если железистые кварцита Криворожской серии действительно формировались за счет кор выветривания Саксаганских плагиогранитов и подстилающих metabазитов или аналогичных им пород, и если бы в составе железистых кварцитов действительно имелись метаморфизованные оксидно-гидроксидные фации, они должны были бы резко отличаться повышенным содержанием скандия от железистых кварцитов первично карбонатной природы. Вопреки этому распределение скандия в железистых кварцитах носит мономодальный характер и подчиняется нормальному закону, а уровень его концентрации на порядок ниже, свойственного оксидно-гидроксидным железным рудам экзогенного происхождения. Более того, максимальное содержание скандия в железистых кварцитах Криворожской серии (1,7 г/т) ниже, чем его содержание в известняках (и доломитах) верхних

свит Криворожской серии (2,1 г/т), метаморфизованных в такой же степени. Не следует забывать и о том, что в оксидно-гидроксидных экзогенных железных рудах всегда присутствуют магнезиально-железистые силикаты, которые, как известно, являются коллекторами скандия и которые в процессе метаморфизма охотно бы концентрировали и удерживали этот элемент от самых низких до самых высоких степеней метаморфизма (хлориты, амфиболы, пироксены). Поэтому факт более низкого содержания скандия в железистых кварцитах по сравнению с карбонатными породами с позиции оксидно-гидроксидной природы их рудного вещества выглядит очевидным парадоксом. Еще более несостоятельными выглядят представления К.Клейна и Н.Бёкса [332] о существовании в железистых кварцитах формации Курумман (супергруппа Трансвааль, Ю.Африка) оксидной фации, содержание скандия в которых на порядок ниже по сравнению с карбонатными породами Криворожской серии (см. табл. 3.25 и 3.24). Поскольку совершенно аналогичные данные получены и по другим элементам-сорбатам (кроме фосфора), все это, сказанное выше, свидетельствует о том, что к моменту метаморфизма рудное вещество железисто-кремнистой формации Криворожской серии (и формации Курумман, супергруппа Трансвааль, Ю.Африка) находилось исключительно в карбонатной форме.

Аналогичные исследования, но в меньшем объеме и главным образом на материале составных проб проводились еще в четырех железорудных районах (табл. 3.28). Содержание скандия в железистых кварцитах Стойленского месторождения КМА (0,9 г/т) и Верхнеомолонского месторождения ОКМ (0,6-1,3 г/т) оказалось практически таким же, как и в железистых кварцитах Криворожской серии (0,82 г/т), см. табл. 3.28. В отличие от них железистые кварциты Приимандровского района содержат значительно меньше скандия – 0,2-0,3 г/т на Оленегорском месторождении и 0,7 г/т на месторождении им. XV-летия Октября, а железистые кварциты Костомукшского района, напротив, примерно в два раза больше с вариациями от 0,9 до 1,8 г/т (см. табл. 3.28). Показательно, что в краснослоистых гематит-магнетитовых кварцитах Костомукшского месторождения, которые многие исследователи рассматривают в качестве наименее метаморфизованных и наиболее типичных метакварцитов оксидной фации [84, 241 и др.], скандия меньше (0,9-1,1 г/т), чем в железистых кварцитах всех других разновидностей (1,65-1,8 г/т). Это, а также общий низкий уровень содержания скандия в железистых кварцитах Костомукшского и других железорудных районов (0,2-1,8 г/т), соответствующий уровню концентрации этого элемента в карбонатных породах (до 2,1 г/т), вместе с аналогичными данными по другим элементам-сорбатам (см. раздел 3.3.1), свидетельствуют о дометаморфической карбонатной природе рудного вещества этих формаций.

Зависимость содержания скандия в породах позднеархейских железисто-кремнистых формаций от количества присутствующих силикатных и рудных слоев исследовалась на объектах Приимандровского района. Как и в железисто-кремнистой формации Криворожской серии (ранний протерозой), содержание скандия увеличивается в них в направлении от железистых кварцитов к малорудным сланце-кварцитам и далее сланце-кварцитам и кварцито-сланцам (см. табл. 3.27).

Таблица 3.28

Содержание скандия в железистых кварцитах железорудных серий раннего докембрия

Железорудная серия, возраст	Железистый кварцит, номер пробы, месторождение	Мощность интервалов опробования, м	Содержание Sc, г/т
Криворожская (УЩ), PR ₁	Сидероплезит-магнетитовые, магнетитовые и гематит-магнетитовые кварциты, (все разрезы), Б.Глееватка и др.	870	X=0,82 N=29: S=0,49
Курская (ВКМ), PR ₁	Гематит-магнетитовые и магнетитовые кварциты, пр. 10084; Стойленское	490	0,9
Оленегорская (БЩ), AR ₃	Магнетитовые кварциты, пр.10889, Оленегорское	17 штуфных проб	0,3
То же	(Магнетит-)мартитовые кварциты, пр. 10890, Оленегорское	То же	0,2
То же	Магнетитовые кварциты, пр. 1577, Им. XV-летия Октября	250	0,7
Гимольская (БЩ), AR ₃	Магнетитовые кварциты, пр.10408/а,б, Костомукшское	160	1,65
То же	Куммингтонит-магнетитовые кварциты, пр. 10410/а,б, Костомукшское	84	1,8
То же	Щелочноамфиболовые гематит-магнетитовые кварциты, пр. 10414/а, Основная рудная залежь, Костомукшское	46	1,1
То же	То же, пр. 10414/б, Толща переслаивания, Костомукшское	12	0,9
То же	Магнетитовые кварциты, пр. 10952, Корпангское	34	1,8
Контокская (БЩ), ≥ AR ₃	Магнетитовые кварциты, пр. 10409, Зап.отвалы	24,5	1,3
Верхнеомолонская (ОКМ), AR ₃	Плоичатые (мартит-)магнетитовые кварциты, пр. 25-37, Верхнеомолонское	13 штуфных проб	1,3
То же	Массивная кварц-амфибол-магнетитовая руда, пр. 4-10, Верхнеомолонское	9 штуфных проб	0,6

Таким образом, в железисто-кремнистых формациях всех железорудных районов (Криворожского, КМА, Костомукшского, Приимандровского и Южно-Омолонского) вне зависимости от их абсолютного возраста (поздний архей – ранний протерозой), географического и тектонического положения, предполагаемой формационной принадлежности (Балтийский/Алгома – Криворожский/Супериор), степени метаморфизма

(фации зеленых сланцев – амфиболитовая) и т.д. имеют место одни и те же закономерности распределения скандия.

Из них главные: 1) содержание скандия в железистых кварцитах всех железорудных районов соответствует уровню его концентрации в карбонатных породах и карбонатных железных рудах осадочного происхождения и в среднем на порядок ниже уровня концентрации скандия в гидроксидно-оксидных железных рудах экзогенного происхождения, океанических конкреций, и др., 2) содержание скандия в краснослоистых гематит-магнетитовых кварцитах Криворожского (0,4 г/т, рудник им. Фрунзе, $K_2^{2ж}$) и Костомукшского (0,9-1,1 г/т) железорудных районов – предполагаемых метакварцитов оксидной фации – ниже, чем в среднем для магнетитовых кварцитов соответствующих формаций, 3) содержание скандия в железистых кварцитах практически не зависит от степени их метаморфизма.

Все это в сочетании с аналогичными данными по другим элементам-сорбатам дает необходимые основания для вывода о том, что к моменту метаморфизма рудное вещество железисто-кремнистых формаций раннего докембрия (3,8-1,8 млрд лет) находилось исключительно в карбонатной форме (сидероплезит, сидерит). Последующая разбраковка их природы (гидротермальная, диагенетическая, хемогенная) с участием скандия излагается ниже (см. раздел 3.4).

Индикаторная роль урана и тория

Благодаря контрастному поведению в природных системах уран и торий нашли широкое применение в индикации пород и условий пороодо- и минералообразования. Имея это в виду, казалось естественным использовать геохимические особенности этих элементов для выяснения природы рудного и нерудного вещества железисто-кремнистых формаций раннего докембрия. Применимость методов элементной геохимии в указанных целях рассмотрена выше. Напомним о главном: 1) простота петрохимического состава железистых кварцитов, заключающаяся в том, что они являются по существу сочетанием двух (не считая кислорода) геохимически совершенно различных элементов – кремния и железа, причем в такой минеральной форме (кварц – сидерит – магнетит и т.д.), в какой проявление свойств одного не заглушает проявление свойств другого, 2) геохимическая контрастность минеральных форм железа (силикаты – оксиды и гидроксиды – карбонаты – сульфиды). Последняя проявляется, в частности, в том, что железо в гидроксидной форме в отличие от железистых карбонатов – активный сорбент многих элементов (V, Cr, Ni, Co, Mo, U, Th, TR, Y, Sc, P, B, As, Sb, Bi и др.). К этой группе не следует относить элементы типа Mn, Ge, Zn, Pb и пр., которые могут концентрироваться в карбонатах по иным причинам. Активными сорбентами в дисперсной форме также являются гетит и даже гематит, магнетит.

Действительно, как показывают экспериментальные исследования, уран и торий в водных растворах активно сорбируются гидроксидом железа, и это широко используется в лабораторной практике для выделения и концентрирования микроколичеств обоих элементов в связи с его (гидроксидом железа) малой растворимостью ($L^0 = 10^{-39,4}$) [155] и большой адсорбционной способностью. Так, по И.Е.Старику и др. [203], полный захват урана гидроксидом железа в аммиачной среде в отсутствие иона CO_3^{2-} происходит при $\text{pH} = 5-8$ (при pH до 5 и >8 частицы урана и железа заряжены одноименно, вследствие чего адсорбция урана гидроксидом железа незначительна при $\text{pH} < 5$ и заметно уменьшается при $\text{pH} > 8$). В случае карбонатной среды до $\text{pH}=5$ ионов CO_3^{2-} еще мало и они не оказывают заметного влияния на поведение микроколичеств урана в присутствии железа. При $\text{pH} 5,3$, вследствие перезарядки гидроксида железа адсорбируется до 50% урана, а затем адсорбция падает, так как при $\text{pH}=7$ и выше в растворе присутствует достаточное

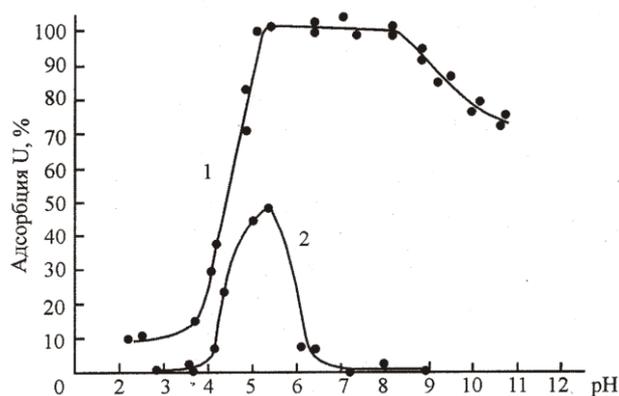


Рис. 3.25. Сорбция урана гидроксидом железа.

1 – в аммиачной среде в отсутствие иона CO_3^{2-} , 2 – в карбонатной среде [203]

Торий также активно захватывается гидроксидом железа. В 1М растворе нитрата аммония его соосаждение начинается при $\text{pH}=3$, осаждение – при $\text{pH}=4$. Полное соосаждение в отсутствие иона CO_3^{2-} происходит при $\text{pH}>6$ (6-14). Сорбция обусловлена координационным присоединением гидроксокатионов или коллоидных частиц гидроксида тория через оловые мостики к осадку гидроксида железа; кроме того, имеет место совместное осаждение гидроксидов тория и железа. В условиях карбонатной среды сорбция и соосаждение тория с гидроксидом железа происходит в области $\text{pH}= 4-6$ и >12 .

При $\text{pH}>6$ увеличивается концентрация ионов карбоната, которые вытесняют гидроксильные ионы из гидроксида тория, образуя растворимые карбонатные комплексы, и осаждение и сорбция тория не происходят. Однако при дальнейшем повышении pH от 9 и более ионы карбоната вытесняются ионами гидроксила из координационной сферы

комплекса, и торий вновь переходит в осадок в виде труднорастворимого гидроксида и координационно сорбируется носителем (рис. 3.26) [161-163].

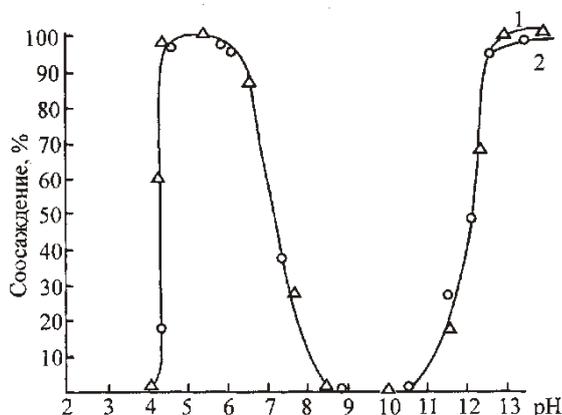


Рис. 3.26. Соосаждение тория с гидроксидом железа (1) и сорбция тория свежесоажденным гидроксидом железа (2): 10 мг тория в растворах 1 М NH_4NO_3 и 0,5М NH_4HCO_3 [161].

Результаты приведенных экспериментальных исследований подтверждаются данными по природным системам. В дополнение к ним, а также с целью последующей реконструкции природы ЖКФРД автором изучены закономерности распределения урана и тория (и калия) в оксидно/гидроксидных железных рудах ряда месторождений России, Украины (и Нигерии), металлоносных океанических марганцево-железородных осадках, карбонатных породах, включая их железистые разновидности, а также в породах железородных серий раннего докембрия главным образом Криворожского и Костомукшского железородных районов.

Методы исследования. Высокое содержание железа в рудах (20-50% и более), а в гидроксидно-оксидных железных рудах, кроме того, элементов группы железа (V, Mn, Cr) и некоторых других затрудняет химико-аналитическое определение урана и тория (люминесцентный, колориметрический методы анализа и др.). Содержание радиоэлементов часто невысокое, а в железистых кварцитах — крайне низкое. Нет разработанных стандартов железных руд на указанные элементы. Поэтому целесообразно использовать лабораторный гамма-спектрометрический метод. Применявшаяся аппаратура описана в [209 и др.]. Уран определяли по радию в предположении радиоактивного равновесия их концентраций. Измерения проводили в пробах массой 700-1400 г (детектор NaI (Tl), $\text{Ø} = 76 \times 76$ мм) и в пробах массой 30-75 г (детектор NaI(Tl), $\text{Ø} = 100 \times 100$ мм с колодцем для контейнера с пробой $\text{Ø} = 30 \times 60$ мм). Содержание радиоэлементов рассчитывали в соответствии с эталонировочными измерениями, выполненными с использованием международных и отечественных геохимических стандартных образцов горных пород [198, 199 и др.]. Чувствительность в данном виде

анализа зависит от статистики счета пробы с фоном и фона спектрометра, определяемой активностью пробы и временем экспозиции, Так, в соответствии с критерием $3\sigma=3\sqrt{N\phi/\varepsilon}$, где σ – средняя квадратическая погрешность, $N\phi$ – скорость счета фона, ε – чувствительность (скорость счета от единичной концентрации радиоэлемента (1% К, $1\cdot 10^7$ измерений в условиях Москвы (защитная камера из стали с толщиной стенки 200 мм) окажется соответственно равным 0,03, $0,2\cdot 10^{-4}\%$ и $0,5\cdot 10^{-4}\%$. Во многих случаях указанный порог чувствительности был недостаточен, поэтому чувствительность повышали как путем увеличения экспозиции, так и проведением измерений в условиях более низкого фона. Тем не менее в части проб железистых кварцитов содержание урана и особенно тория оказалось настолько низким (соответственно $<0,05\cdot 10^{-4}\%$ и $<0,1\cdot 10^{-4}\%$), что от его определения из-за необходимости чрезмерного увеличения экспозиции пришлось отказаться (исключением являются пробы 10887 и 10888, см. табл. 3.33).

В соответствии с принятой методикой погрешность анализа оценивали по результатам многократных измерений, и в условиях Москвы она составила для калия 0,02%, для урана (по радию) $0,2\cdot 10^{-4}$ и для тория $0,3\cdot 10^{-4}\%$, а в условиях Баксанской обсерватории на Кавказе соответственно 0,01%, $0,05\cdot 10^{-4}\%$ и $0,1\cdot 10^{-4}\%$. Воспроизводимость результатов анализа обеспечивалась подбором необходимой экспозиции.

Породы и железные руды опробовали в карьерах штучным методом (масса штучков 2,5-7,5 кг, за исключением железных руд Нигерии – 0,5-1,5 кг), керн скважин – путем отбора штучков массой 100-500 г через равные интервалы 0,1-2,5 м с последующим объединением в однородные по составу пробы массой 1,5-7,5 кг.

Результаты исследований

Рассмотрим закономерности распределения естественных радиоэлементов в проанализированных породах и железных рудах по группам [56, 57].

Экзогенные оксидно-гидроксидные железные руды и металлоносные осадки. Как известно, достоверно установленных древних ($>1,0$ млрд лет) оксидно-гидроксидных железных руд экзогенного происхождения нет. Поэтому для определения радиогеохимического фона оксидно-гидроксидных железных руд и металлоносных осадков экзогенного происхождения на калий, уран и торий были проанализированы пробы ряда железорудных месторождений мезозойского возраста и современных марганцево-железных донных океанических илов (табл. 3.29, рис. 3.27).

Содержание естественных радиоэлементов в экзогенных оксидно-гидроксидных железных илах* и рудах

Железный ил/руда	Содержание			Th/U
	K, %	U, г/т	Th, г/т	
Марганцево-железный ил (Q), ст. 0574-01, гор. 120-140 см. Перуанская котловина, депрессия Бауэра	1,16	2,1	6,8	3,2
То же, ст. 0578-02, гор. 0-255 см	2,12	1,8	10,5	5,8
Табачная оолитовая руда (MZ), проба 10870. Эльтиген-Ортельское месторождение, Крым	0,19	1,2	8,7	7,3
То же, проба 10871	0,14	1,14	6,7	5,9
Коричневая оолитовая руда (MZ), проба 10872. То же	0,17	1,1	11,7	10,6
Икряная оолитовая руда (MZ), проба 10873. То же	0,32	2,25	7,6	3,4
Бобовая руда (MZ), проба 10875. Малкинское месторождение, Сев.Кавказ	0,53	4,1	31,7	7,7
То же, проба 10876	0,82	3,6	38,9	10,8
Латеритовая железная руда (MZ?), проба 10883. Месторождение Акбаджа, Нигерия	0,02	9,2	8,3	0,9
Магнетито-оолитовая руда (MZ?), проба 10884, То же	0,04	4,3	19,5	4,5

*В расчете на вещество, приведенное к постоянной массе при 105-110⁰С; пробы марганцево-железных илов любезно предоставлены Ю.А.Балашовым

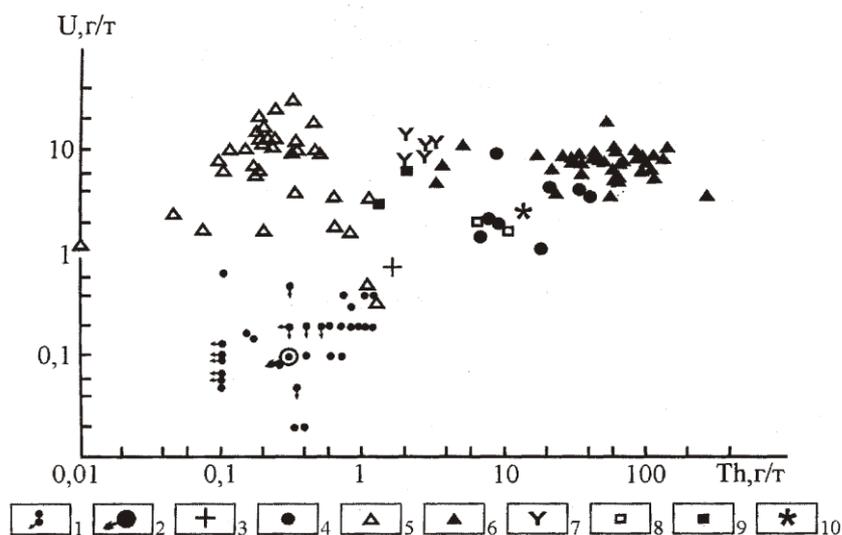


Рис. 3.27. Содержание урана и тория в оксидно-гидроксидных океанических железомарганцевых и марганцево-железных осадках, оксидно-гидроксидных экзогенных железных рудах мезозойского возраста, раннедокембрийских карбонатах и железистых кварцитах:

1 – железистые кварциты железисто-кремнистой формации Криворожской серии УЩ, ранний протерозой); 2 – железистые карбонаты той же формации; 3 – магнезиально-известковые карбонатные породы верхних свит Криворожской серии (К₃); 4 – оксидно-гидроксидные железные руды мезозойского возраста (месторождения Эльтиген-Ортельское, Крым, Малкинское, Сев.Кавказ и Акбаджа Нигерия); 5 – гидротермальные металлоносные осадки [262]; 6 – гидрогенные металлоносные осадки [262]; 7 – марганцевые осадки Срединноатлантического хребта [262]; 8 – металлоносные осадки депрессии Бауэра; 9 – металлоносные осадки Филиппинского моря [261]; 10 – кларковое содержание в Земной коре [73]

Содержание урана и тория в оксидно-гидроксидных рудах Эльтиген-Ортельского (Крым), Малкинского (Сев.Кавказ) и Акбаджа (Нигерия) месторождений за редким исключением близко к кларковому или несколько выше него – соответственно урана 1,1-9,2 г/т (в среднем ~ 4,0 г/т) и тория 6,7-38,9 г/т (в среднем ~ 19,0 г/т). Отношение Th/U варьирует от 0,9 до 10,8 (в среднем ~ 5,0). В современных Mn-Fe илах депрессии Бауэра содержание радиоэлементов оказалось несколько ниже: урана 1,8-2,1 г/т (в среднем ~ 2,0 г/т) и тория 6,8-10,5 г/т (в среднем ~ 8,7 г/т). Отношение Th/U составляет 3,2-5,8 (в среднем ~ 4,5).

О высокой способности гидроксидов железа к поглощению, в частности, урана в природных системах также свидетельствуют данные А.В.Коченова и С.Д.Расуловой, приведенные в табл. 3.30 [131]. Эти данные еще раз показывают, что пониженные значения рН слабых вод торфяных болот – один из благоприятных факторов фиксации урана. Одновременно эти авторы обращают внимание на обнаруженную ими четкую корреляцию между ураном в осадке чистого гидроксида и ураном в воде (рис. 3.28).

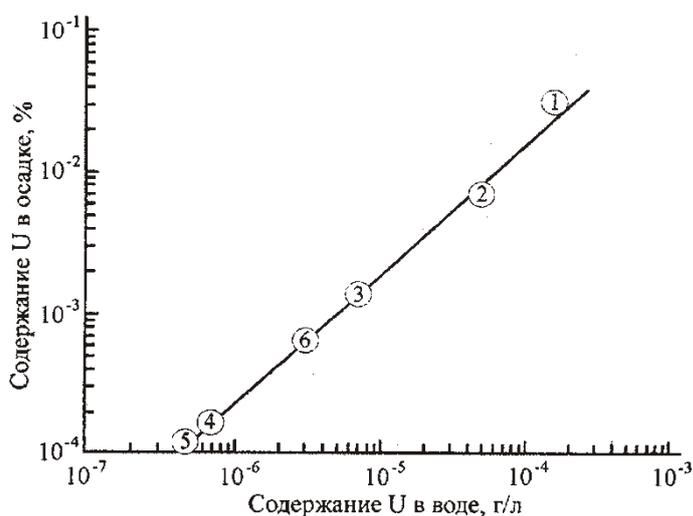


Рис. 3.28. Зависимость между содержанием урана в воде и гидроксида железа (цифры на графике соответствуют номерам в табл. 3.30) [131]

Э.Бонатти с соавторами, кроме того, получена радиогеохимическая характеристика металлоносных осадков, приуроченных к различным тектоническим структурам океанического ложа [261, 262 и др.]. В частности, содержание урана и тория в марганцевых, марганцево-железных и железных оксидно-гидроксидных Филиппинского моря и депрессии Бауэра показано на рис. 3.27. Нетрудно видеть, что вне зависимости от предполагаемого генезиса, тектонического положения и т.п., содержание в них урана или урана и тория, за единичными исключениями (~ 5% проб), выше кларка, причем в большинстве случаев значительно выше него.

Содержание урана в гидроксиде железа и воде [131]

№ п/п	Место отбора пробы	Содержание урана		Коэффициент распределения
		в осадке, г/г	в воде, 10-5 г/л	
1	Осадки на дне дренажной канавы в торфянике	250	12	2100
2	То же	50	2,5	2000
3	Болотные руды в низах торфяного пласта	12	0,65	2000
4	Натеки на стенке дренажной канавы	1,5	0,06	2500
5	Болотные руды	1,0	0,05	2000
6	Гидроксид железа – продукт подводного вулканизма	6,5	0,3	2100

Все это позволяет подтвердить и дополнить новыми данными вывод о том, что уран и торий – типоморфные элементы оксидно-гидроксидных марганцевых, марганцево-железных и железных руд и осадков экзогенного происхождения [246].

Карбонатные породы и карбонатные железные руды. В связи с тем, что для оценки уровня концентрации урана и тория в качестве одного из ориентиров логично использовать кларки этих элементов в породах и Земной коре (табл. 3.31), следует обратить внимание на некоторые очевидные несоответствия в среднем содержании урана в глинах, с одной стороны, и карбонатных породах – с другой.

Таблица 3.31

Среднее содержание урана и тория в осадочных породах и Земной коре

Авторы	Песчаники		Глины		Карбонатные породы		Земная кора		
	U, г/г	Th, г/г	U, г/г	Th, г/г	U, г/г	Th, г/г	U, г/г	Th, г/г	Th/U
Х.Холланд и И.Калп [321]	2,0		3,1		1,3*				
Дж.Адамс и др. [249]	0,45	1,7	3,7	12	2,2	1,7			
В.И.Баранов и др. [13]			4,1**	11,0**	2,1**	2,4**			
А.П.Виноградов [73]							2,5	13,0	5,2
С.Тейлор [377]							2,7	9,6	3,6
И.А.Бергман, О.П.Соборнов (данная работа)					0,75	1,6			

*Известняки, ** Данные по Русской платформе

Так, например, по данным Х.Холланда и И.Калпа [321], Дж.Адамса и др. [249] и В.И.Баранова и др. [13], содержание урана в карбонатных породах всего лишь на 40-60% ниже, чем в глинах. Поскольку уран не входит в карбонаты, следовательно, карбонатные породы или соответствуют мергелям (углеродистым известнякам и доломитам), или в

определении содержания урана в этом типе пород допущены ошибки. Сказанное в равной мере относится и к данным по урану Х.Холланда и И.Калпа в песчаниках и глинах. Маловероятно и приводимое Дж.Адамсом и др. [249] более низкое содержание тория по сравнению с ураном в карбонатных породах, принятое К.Турекияном и К.Ведеполем в качестве кларкового соотношения. Хотя подобное соотношение возможно (см., например, наши данные по известнякам Хубсугульского бассейна, Монголия), все же в большинстве карбонатных пород торий преобладает.

Имея это в виду, а также метаморфизованный характер карбонатных пород раннего докембрия, автором (совместно с О.П.Соборновым) было предпринято гамма-спектрометрическое определение урана и тория в карбонатных породах и карбонатных железных рудах (сидеритолитах) Криворожской серии раннего протерозоя, которые по возрасту и степени метаморфизма наиболее близки к железистым кварцитам (табл. 3.32). Содержание урана и тория в мономинеральных слоях железистых карбонатов (сидероплезит, сидерит) оказалось ниже возможностей метода при проведении измерений в условиях Москвы (<0,1 г/т урана и <0,3 г/т тория). Известняки и доломиты заметно богаче радиоэлементами – 0,75 г/т урана и 1,6 г/т тория; Th/U = 2,1. Не являются исключением и неметаморфизованные карбонатные породы, например, известняки венда Хубсугульского фосфоритоносного района (Монголия), в которых тем же методом

По сравнению со средним содержанием радиоэлементов в карбонатных породах, приводимым Дж.Адамсом и др. [249] и В.И.Барановым и др. [13], в карбонатных породах указанных выше районов определено в три раза меньше урана при том же или более низком содержании тория. Приведенные результаты анализов определенно свидетельствуют о том, что данные по урану и торию в карбонатных породах Русской платформы и данные по урану в карбонатных породах Северо-Американской платформы (см. табл. 3.31) не следует использовать в качестве кларковых значений для пород этого типа.

Сопоставление данных, приведенных в табл. 3.29, 3.30 и 3.32 и на рис. 3.27, показывает, что с радиогеохимической точки зрения карбонаты, особенно железистые, контрастно и устойчиво отличаются от окисдно-гидроксидных железных руд по абсолютным концентрациям элементов: в первых урана и тория на полпорядка-полторапорядка ниже, чем во вторых. Поскольку столь резкое различие в свойствах должно обладать значительной инерцией к изменению в процессах диагенеза и метаморфизма, его (вместе с данными по другим элементам-сорбатам) и целесообразно использовать в качестве критерия разбраковки природы метаморфизованного рудного

/

вещества ЖКФРД. Напротив, отношение Th/U этими качествами не обладает, что делает его непригодным в указанных целях.

Таблица 3.32

Содержание естественных радиоэлементов в карбонатных породах
и карбонатных железных рудах

Карбонатные породы/ карбонатные железные руды	Содержание			Th/U	Геологическая привязка проб
	K, %	U, г/т	Th, г/т		
Метаморфизованные известняки (и доломиты), проба 10384*	1,03	0,75	1,6	2,1	Криворожский район (УЩ), верхние свиты Криворожской серии, К ₃ (PR ₁)
Метаморфизованные сидероплезиты, проба 10885	0,02	<0,1	0,3		То же, месторождение Б.Глееватка, карьер. Средняя свита Криворожской серии, К ₂ (= железисто-кремнистая формация)
То же, проба 35-80	0,02	<0,1	0,3		То же, месторождение Новокриворожское, карьер
Метаморфизованные сидериты, проба 10886	0,02	<0,1	0,3		То же
Известняк, проба 155-М	0,02	0,7	< 0,3	< 0,4	Хубсугульский фосфоритоносный бассейн, МНР, Хармаинская свита Хубсугульской серии (V)

*Проба составлена из 32 частных проб (5 разрезов, 1220 м опробованного керна скважин)

Криворожский железорудный район. В этом районе на радиоэлементы анализировались породы железисто-кремнистой формации одноименной серии в четырех разрезах собственно Криворожской структурно-формационной зоны от Ингулецкого рудника на юге до Желтореченского на севере, и еще одном – Зеленовском участке в пределах западной структурно-формационной зоны (см. рис. 1.2) [57]. Всего на естественные радиоэлементы проанализированы составные пробы сланце-кварцитов и кварцито-сланцев (25 частных проб), малорудных сланце-кварцитов (27 частных проб) и 22 пробы железистых кварцитов общей мощностью более 1700 м опробованного керна скважин. Последние охватывают железистые кварциты различного сложения (тонко-широкослоистые), минерального состава (сидероплезит/сидерит-магнетитовые, магнетитовые и гематит-магнетитовые), стратиграфического положения (К₂^ж, К₂^{2ж-6ж}), тектонической позиции (центральное – краевое) и варьирующей степени метаморфизма от низов фации зеленых сланцев (Центральное Криворожье) до амфиболитовой (уч. Зеленовский). Кроме того, с целью дополнительной проверки широко распространенной точки зрения об отложении рудного вещества железистых кварцитов в гидроксидной форме в одном из карьеров месторождения Б.Глееватка (Центральное Криворожье) было отобрано по 29 штуфных проб серослоистых сидероплезит-магнетитовых и краснослоистых гематит-магнетитовых

кварцитов 2-го железистого горизонта, и их составные пробы проанализированы на те же радиоэлементы. Результаты анализов сведены в табл. 3.33.

Полученные радиогеохимические данные по железистым кварцитам Криворожской серии, оксидно-гидроксидным железным рудам экзогенного происхождения и карбонатным породам, включая их железистые разновидности (см. табл. 3.29, 3.30, 3.32, зависимости от минерального состава (сидерит/сидероплезит, магнетит, гематит), сложения, стратиграфического положения, метаморфизма, и т.п. исключительно бедны в радиогеохимическом отношении, среднее содержание урана $<0,15$ г/т и тория $<0,5$ г/т более чем на порядок ниже кларка для Земной коры и их среднего содержания в оксидно-гидроксидных железных рудах экзогенного происхождения. 2) Содержание обоих радиоэлементов в серослоистых сидероплезит-магнетитовых и краснослоистых гематит-магнетитовых кварцитах одного и того же горизонта ($K_2^{2ж}$) месторождения Б.Глееватка оказались идентичными (см. табл. 3.33, пробы 10888 и 10887), а в железистых кварцитах в целом значительно ниже, чем в известняках и доломитах Криворожской серии, метаморфизованных в такой же степени. С точки зрения гипотезы оксидно-гидроксидной природы рудного вещества ЖКФРД все это – необъяснимый парадокс, поскольку коллоиды гидроксидного железа в отличие от карбонатов являются активными сорбентами в широкой области кислотно-щелочных свойств природных систем (см. выше). 3) По степени концентрации урана и тория железистые кварциты ложатся в поле, границы которого определяются следующими карбонатными породами: минимальная – сидеритолитами Криворожской серии ($<0,1$ г/т урана и $<0,3$ г/т тория), максимальная – известняками и доломитами той же серии ($0,75$ г/т урана и $1,6$ г/т тория).

Все эти данные, вместе взятые, а именно: 1) радиогеохимическая однородность железистых кварцитов Криворожской серии и 2) крайне низкое содержание урана и тория в них – на уровне самых бедных известняков и доломитов (на пределе рассеяния в геологических образованиях вообще), с одной стороны, и резкое – на порядок и выше – отличие от оксидно-гидроксидных железных руд экзогенного происхождения, с другой – вот те критерии (вместе с аналогичными данными по другим элементам-сорбатам), которые лежат в основе вывода о том, что к моменту метаморфизма рудное вещество железисто-кремнистой формации Криворожской серии находилось исключительно в карбонатной форме (сидероплезит, сидерит). Некоторое увеличение содержания урана и тория в железистых кварцитах по сравнению с сидеритолитами объясняется, по-видимому, следующими причинами: 1) явлением автообогащения железистых кварцитов (до $\sim 20\%$) в процессе метаморфизма за счет удаления углекислоты при замещении железистых

карбонатов магнетитом (и гематитом) и 2) некоторым привнесом этих элементов в железистые кварциты из вмещающих пород в процессе метаморфизма (железистые кварциты относятся к числу самых бедных в радиогеохимическом отношении пород).

Таблица 3.33

Содержание естественных радиоэлементов в породах средней свиты (железисто-кремнистой формации) Криворожской серии, УЩ (PR₁)

Разрезы, горизонты средней свиты Криворожской серии, К ₂	Породы, минеральный тип, мощность опробованного керна	№ пробы	Содержание (среднее с учетом мощности интервалов опробования)			Th/U
			K, %	U, г/т	Th, г/т	
Все разрезы, все горизонты	Железистые кварциты, 560 м		0,17	0,15 ¹	0,5 ²	~ 3,0
Рудник им. Фрунзе ³						
К ₂ ^{6ж}	Г-М ⁴ , 20 м	8007 ⁵	0,13	0,13	<0,1	<0,8
То же	С-М, 10 м	8009	0,56	<0,2	<0,3	
«	С-М, 11 м	8011 ⁵	0,34	0,07	<0,1	<1,4
«	М, 4 м	8012 ⁵	0,31	0,08	0,25	3,2
«	С-М, 22 м	8013 ⁵	0,43	0,09	<0,1	<1,1
«	М, 16 м	8014	0,35	0,2	0,6	3,0
К ₂ ^{5ж}	М, 12 м	5950	0,35	0,3	0,8	2,7
То же	М, 12 м	5951	0,07	<0,2	0,3	>1,5
К ₂ ^{4ж}	С-М, 11 м	5874	0,06	<0,2	0,3	>1,5
К ₂ ^{2ж}	Г-М, 50 м	10887 ⁵	0,07	0,02	0,4	20
То же	С-М, 50 м	10888 ⁵	0,04	~ 0,02	0,35	~ 18
Уч. Скелеватский-магнетитовый						
К ₂ ^{4ж}	М, 32 м	5782	0,05	<0,2	0,4	> 2,0
То же	Г-М, 37 м	5786	0,07	<0,2	0,5	> 2,5
К ₂ ^{2ж}	С-М, 80 м	5799	0,05	0,2	0,7	3,5
То же	М, 9 м	5801	0,14	0,3	0,8	2,7
Рудник Ингудец						
К ₂ ^{5ж?}	Г-М, 64 м	5355	0,02	0,1	<0,1	>1,0
То же	М, 34 м	5354	0,24	0,5	<0,3	<0,6
Рудник Желтая река						
К ₂ ^ж	Г-М, 16 м	5029 ⁵	0,55	<0,05	0,35	> 7
То же	Г-М, 14 м	5026 ⁵	0,34	<0,05	<0,1	
«	Г-М, 23 м	5025 ⁵	0,66	<0,05	<0,1	
«	М, 19 м	5023 ⁵	0,25	0,17	0,15	0,9
Уч.Зеленовский	М, 15 м	5401	0,24	0,2	<0,3	<1,5
Все разрезы, К ₂ ^{1-7ж}	Малорудные сланце-кварциты	27 проб, 480 м	0,78	0,3	2,5	8,3
Все разрезы, К ₂ ^{1-7с}	Сланце-кварциты и кварцито-сланцы	25 проб, 670 м	0,93	0,9	5,0	5,6

¹Среднее содержание в 14 пробах; ² среднее содержание в 13 пробах; ³ расположение разрезов отражает изменение метаморфизма пород от фации зеленых сланцев (Рудник им. Фрунзе) к амфиболитовой фации (Уч.Зеленовский); ⁴ Г-М – гематит-магнетитовый, С-М – сидероплезит-магнетитовый, М – магнетитовый; ⁵ проба анализировалась в низкофоновых условиях

Костомукшский железорудный район. В данном районе радиогеохимические исследования проводились на крупном Костомукшском месторождении и с меньшей детальностью – на среднем по размерам Корпангском месторождении и сопредельной аномалии Западные отвалы. Кроме того, в связи с проведением региональных возрастных работ естественные радиоэлементы были определены в пробах разновозрастных гранитов и плагио-биотит-амфиболовых сланцев рувинварской свиты Контоксской серии, непосредственно подстилающих породы Гимольской серии (см. табл. 3.1) [56].

Граниты. В Костомукшском железорудном районе преобладают граниты плагиомикроклинового и микроклинового состава, а геологически более древние плагиограниты распространены главным образом на севере, по существу, уже за его пределами. Абсолютный возраст всех гранитов, включая рвущие породы Гимольской серии, 2,7-2,72 млрд лет (см. табл. 3.1). Содержание урана и тория в гранитах варьирует в широком интервале значений – соответственно 0,2-6,2 и 1,3-55,7 г/т, причем среди них имеются аномальные разновидности: плагиомикроклиновые граниты восточного фланга Костомукшского месторождения (пр. 10868) с крайне низким содержанием урана (0,2 г/т) и тория (1,3 г/т), несвойственным гранитам подобного состава, и микроклиновые граниты северного фланга Костомукшского месторождения (пр. 10381) с высоким содержанием тория (55,7 г/т) и высоким Th/U отношением (25,9). Все эти различия обусловлены, по-видимому, с одной стороны, особенностями процессов гранитообразования, а с другой – радиогеохимической гетерогенностью замещаемого ими субстрата.

К кислым интрузивным образованиям также относят послойно-секущие дайки лейкократовых кварц-полевошпатовых пород (натриевая и калиевая геллефлинта, кварцевые порфиры, плагиопорфиры, и т.д.), которые в отличие от гранитов более активно интродуцируют породы железисто-кремнистой формации, проникая в последние нередко на всем ее протяжении. К этой группе пород также отнесены лептиты – предполагаемые метаморфизованные аналоги плагиопорфиров. Мощность отдельных тел от долей метра до десятков метров. На фоне общего низкого содержания радиоэлементов (0,07-1,3 г/т урана и 0,12-7,7 г/т тория, Th/U = 1,3-5,9) плагиопорфиры Центрального участка Костомукшского месторождения отличаются особым дефицитом этих элементов: 0,07-0,2 г/т урана и 0,12-0,25 г/т тория; Th/U = 1,3-2,0 (табл. 3.34).

Метадиабазы, тальковые и тальк-актинолитовые сланцы. Отнесенные к этой группе породы составляют порядка 5% общей мощности пород изучавшихся разрезов. Содержание радиоэлементов в метабазах (см. табл. 3.34) низкое: 0,3-0,4 г/т урана и 1,1-1,6 г/т тория (Th/U = 4,0-5,5), не выходящее за рамки их распространенности в породах этого типа. Содержание этой данной группы элементов в тальковых и тальк-

актинолитовых сланцах самое низкое среди всех пород Костомукшского железорудного района (см. табл. 3.34, 3.35): $\sim 0,03-0,2$ г/т урана и $\sim 0,12-0,63$ г/т тория; $Th/U = \sim 1,7 \div \sim 9,0$.

Метаморфизованные предполагаемые осадочные породы. Основное внимание в работе было сосредоточено на радиогеохимическом изучении именно осадочных метапород. Соответственно в состав анализируемых объектов, кроме железистых кварцитов и сопряженных с ними пород, были также включены плагио-биотит-амфиболовые сланцы рувинварской свиты (пр. 10881, см. табл. 3.1, 3.35), подстилающие породы Гимольской серии, а в составе последней – кварц-биотитовые и углеродистые сланцы, которые обычно являются вмещающими для пород железисто-кремнистой формации Костомукшского района. В целом перечисленные метапороды составляют около в этой группе пород приведены в табл. 3.35.

Плагиоклаз-биотит-амфиболовые сланцы. На Костомукшском месторождении эти сланцы прослеживаются выдержанной толщей, окаймляющей с запада породы Гимольской серии на всем ее протяжении. Содержание радиоэлементов низкое: 1,0 г/т урана и 3,5 г/т тория; $Th/U = 3,5$.

Таблица 3.34

Содержание урана и тория в кварцевых плагиопорфирах, лептитах, метадиабаз и тальковых сланцах, ассоциирующих с железистыми кварцитами. Центральный участок Костомукшского месторождения и аномалия Зап.отвалы, БЩ (составные пробы по скв. 9-Б, 15-Б, 229-231 и др.)

Порода, № пробы	Месторождение/ /аномалия	Число проб и мощность опробованного керна, м	Содержание, г/т		Th/U
			U	Th	
Плагиопорфир, 10165-69	Костомукшское	1 проба, 10,5 м	0,07	0,12	1,7
То же, 10385	То же	3 пробы, 15,5 м	0,1	0,2	2,0
То же, 10387	То же	2 пробы, 11 м	0,2	0,25	1,3
То же, 10386	Зап.отвалы	3 пробы, 42,5 м	1,3	7,7	5,9
Плагиопорфиры	Костомукшское и Зап.отвалы	9 проб, 79,5 м	0,8	4,2	5,2
Лептит, 10109	Зап.отвалы	1 проба, 20,0 м	1,0	5,6	5,6
То же, 10388	То же	13 проб, 146,5 м	0,8	2,8	3,5
Лептиты	Зап.отвалы	14 проб, 166,5 м	0,8	3,1	3,8
Метадиабаз, 10396	Костомукшское	5 проб, 21,5 м	0,2	1,1	5,5
То же, 10398	То же	3 пробы, 25,0 м	0,4	1,6	4,0
Метадиабазы	Костомукшское	8 проб, 46,5 м	0,3	1,4	4,7
Тальковые сланцы, 10424	Костомукшское	2 пробы, 3,3 м	0,03	0,27	9,0
Актинолито-тальковые сланцы, 10423/а	Зап.отвалы	3 пробы, 18,5 м	0,07	0,12	1,7
Тальк-актинолитовые сланцы, 10423/б	Костомукшское	3 пробы, 7,0 м	0,2	0,6	3,0
Тальксодержащие сланцы	Костомукшское и Зап.отвалы	8 проб, 29,0 м	0,1	0,25	2,5

Таблица 3.35

Содержание урана и тория в метаморфизованных породах Гимольской и Контокской серий Костомукшского железорудного района, БЩ (составные пробы по скв. 9-Б, 15-Б, 229-231 и др.)

Порода, № пробы	Месторождение/ /аномалия	Число проб и мощность опробованного керна, м	Содержание, г/г		Th/U
			U	Th	
1	2	3	4	5	6
Плагио-биотит-амфиболовые сланцы, 10881*	Костомукшское	1 проба, 150 м	1,0	3,5	3,5
Кварц-биотитовые сланцы, 10156	Зап.отвалы	1 проба, 38,5 м	1,3	5,9	4,5
То же, 10392	То же	2 пробы, 21 м	1,7	6,5	3,8
То же, 10368	Костомукшское	1 проба, 48 м	0,9	3,1	3,4
То же, 10389/а	То же	2 пробы, 32,5 м	1,1	3,1	2,8
То же, 10390	То же	11 проб, 280 м	1,2	4,2	3,5
То же, 10393	То же	5 проб, 42 м	1,5	7,0	4,7
Биотито-гранато-амфиболовые сланцы, 10391	То же	3 пробы, 5,2 м	0,6	2,4	4,0
Углеродистые сланцы, 10401/а	То же	9 проб, 28,5 м	1,1	7,2	6,5
То же, 10401/б	То же	10 проб, 28 м	1,7	7,1	4,1
То же, измененные, 10402/б	То же	2 пробы, 21 м	2,0	6,0	3,0
То же, 10403	То же	3 пробы, 12 м	0,7	2,9	4,1
Амфибол-магнетитовые сланцы, 10262/б	То же	1 проба, 2 м	0,4	1,3	3,3
То же, 10400	Зап.отвалы	2 пробы, 24 м	0,6	2,0	3,3
Амфиболовые карцитосланцы, 10848	Корпангское	1 проба, 7 м	0,5	2,4	4,8
Куммингтонит-грюнеритовые кварцитосланцы, 10957	То же	3 пробы, 2 м	0,5	0,4	0,8
Амфиболовые сланце-кварциты, 10308	Костомукшское	1 проба, 4,5 м	0,4	1,0	2,5
То же, 10418	То же	12 проб, 52 м	0,8	1,9	2,4
То же, 10421	То же	3 пробы, 3,5 м	0,8	2,6	3,3
Малорудные амфибол-магнетитовые кварциты, 10101	Зап.отвалы	1 проба, 23,5 м	0,3	1,1	3,7
То же, 10415/а	Костомукшское	6 проб, 70,5 м	0,3	1,7	5,7
То же, 10415/б	То же	2 пробы, 3 м	0,6	2,2	3,7
То же, 10417	То же	11 проб, 101,5 м	0,6	2,0	3,3
То же, 10426	То же	5 проб, 14 м	0,5	2,1	4,2
То же, 10903	То же	2 пробы, 32 м	0,2	0,9	4,5
Мало-среднерудные кварциты	То же	1 проба, 18 м	0,5	1,5	3,0
То же, 10902	То же	2 пробы, 20 м	0,24	1,2	5,0
Амфибол-магнетитовые кварциты, тонкослоистые, 10408/а	То же (Основная рудная залежь)	13 проб, 132 м	0,2	0,7	3,5
То же, 10408/б	То же (Надрудная толща)	7 проб, 28 м	0,2	0,9	4,5
Амфибол-магнетитовые кварциты, тонкослоистые, 10952	Корпангское	10 проб, 34 м	0,4	0,7	1,8

1	2	3	4	5	6
Амфибол-магнетитовые кварциты, среднеслоистые, 10410/а	Костомукшское (Надрудная толща)	5 проб, 16,5 м	0,25	0,9	3,6
То же, 10410/б	То же (Основная рудная залежь)	3 пробы, 69 м	0,24	0,8	3,3
Амфибол-магнетитовые кварциты, грубослоистые, 10409	Зап.отвалы	2 пробы, 24,5 м	0,15	0,64	4,3
Амфибол-магнетитовые кварциты, неяснослоистые, 10406/а	Костомукшское, (Основная рудная залежь)	5 проб, 35 м	0,2	0,7	3,5
То же, 10406/б	То же (Надрудная толща)	3 пробы, 15 м	0,3	1,2	4,0
То же, 10407	То же	2 пробы, 18,5 м	0,4	1,0	2,5
То же, 10411	То же	2 пробы, 7,5 м	0,3	1,2	4,0
То же, 10412	То же	7 проб, 15 м	0,4	1,2	3,0
Щелочноамфиболовые магнетитовые кварциты, 10413/а	То же (Основная рудная залежь)	7 проб, 40,5 м	0,14	0,7	5,0
То же, 10413/б	То же (Надрудная толща)	6 проб, 39,5 м	0,24	0,7	2,9
Щелочноамфиболовые гематит-магнетитовые кварциты, 10414/а	То же (Основная рудная залежь)	7 проб, 46 м	0,14	0,4	2,9
То же, 10414/б	То же (Надрудная толща)	3 пробы, 11,5 м	0,2	0,5	2,5
То же, 10821	Корпангское	1 проба, 15 м	0,2	1,0	5,0
Микроклинизированный железистый кварцит	То же	1 проба, 0,8 м	0,9	5,2	5,8
Предполагаемые осадочные породы, кроме проб 10822 и 10881	Костомукшское, Корпангское, Зап.отвалы	185 проб, 1480 м	0,7	2,5	3,6

* Рувинская свита Контоксской серии.

Кварц-биотитовые сланцы. В Костомукшском районе кварц-биотитовые сланцы – одни из наиболее распространенных пород, вмещающих породы железисто-кремнистых формаций (~ 30% опробованного керна скважин). В краевых частях пластов, в зоне перехода к кварцито-сланцам, в них нередко заключены маломощные (1-5 до 10 мм) прослой кварцитов до 5-15%.

Вне зависимости от объекта, стратиграфического положения и т.п. содержание радиоэлементов в кварц-биотитовых сланцах отличается значительным постоянством: 0,9-1,7 г/т урана и 3,1-7,0 г/т тория; Th/U = 2,8-4,7 (см. табл. 3.35).

Углеродистые сланцы. В железорудных сериях углеродистые сланцы часто очень тесно связаны с породами собственно железисто-кремнистых формаций, располагаясь в зоне перехода к кварцито-сланцам. На Центральном участке Костомукшского месторождения, где

они сохранились в наименее измененном виде, на их долю приходится около 5% общей мощности пород этого разреза. В краевых частях пластов, на контакте с кварцито-сланцами, в углеродистых сланцах нередко появляются кварцевые слои в количестве до 5-15%. Содержание радиоэлементов низкое: 1,1-1,7 г/т урана и 7,1-7,2 г/т тория; Th/U = 4,1-6,5. В процессе изменения углеродистые сланцы теряют углеродистое вещество и обогащаются хлоритом, эпидотом и некоторыми другими минералами. Содержание радиоэлементов в измененных разновидностях углеродистых сланцев, по-видимому, несколько снижается: 0,7-2,0 г/т урана и 2,9-6,0 г/т тория; Th/U = 3,0-4,1 (см. табл. 3.35).

Амфибол-магнетитовые сланцы. Рудные сланцы – необычный тип пород, редко встречающийся в железисто-кремнистых формациях – в Костомукшском районе они составляют примерно 1% общей мощности пород в разрезах. По составу они аналогичны силикатно-рудному веществу малорудных и рудных кварцитов, от которых отличаются по существу только тем, что в них практически нет кварцевых слоев. Содержание урана и тория в них обычно близко совпадает с удвоенным содержанием обоих радиоэлементов и величиной их отношения в железистых кварцитах: 0,4-0,6 г/т урана и 1,3-2,0 г/т тория;

Сланце-кварциты и кварцито-сланцы. В ненарушенном залегании кварцито-сланцами обычно начинаются породы собственно железисто-кремнистой формации, и вместе со сланце-кварцитами они, как правило, отделяют железистые кварциты от кварц-биотитовых и углеродистых сланцев. В разрезах на них количественно приходится несколько более 2,5 % общей мощности пород. Содержание радиоэлементов низкое: 0,4-0,8 г/т урана и 0,4-2,6 г/т тория; Th/U = 0,8-4,8. Чем меньше в кварцито-сланцах силикатных слоев и чем больше в их составе минералов ряда куммингтонита-грюнерита, тем, как правило, ниже концентрация обоих радиоэлементов (пр. 10308, 10957 и др., см. табл. 3.35).

Малорудные сланце-кварциты. В железисто-кремнистых формациях Костомукшского района они выделяются в качестве пород, переходных между кварцито-сланцами и сланце-кварцитами, с одной стороны, и рудными кварцитами – с другой. В общем объеме пород в разрезах они составляют 10-15%. Содержание радиоэлементов низкое: 0,2-0,6 г/т урана и 0,9-2,2 г/т тория; Th/U = 3,3-5,7 (см. табл. 3.35).

Железистые кварциты. В изучавшихся разрезах Костомукшского и Корпангского месторождений и аномалии Зап.отвалы железистые кварциты занимают до 30% общего объема пород. Из них в керне скважин было отобрано 84 частные пробы общей мощностью около 550 м, которые в дальнейшем, за исключением нескольких проб, были сгруппированы в 15 составных проб и проанализированы на уран и торий (см. табл. 3.35). Затем результаты анализов подверглись дополнительному обобщению на основании

общности сложения железистых кварцитов, их минерального состава, стратиграфического положения и принадлежности к одному из трех объектов. Результаты этой обработки приведены в табл. 3.36.

Таблица 3.36

Среднее содержание урана и тория в железистых кварцитах Костомукшского железорудного района, сгруппированных по сложению, минеральному составу, стратиграфическому положению и принадлежности к Костомукшскому и Корпангскому месторождениям и аномалии Зап.отвалы

Железистые кварциты	Месторождение/ /аномалия	Число проб и мощность опробованного керна, м	Содержание, г/т		Th/U
			U	Th	
Тонкослоистые амфибол- магнетитовые кварциты	Костомукшское	20 проб, 160 м	0,2	0,7	3,5
То же	Корпангское	10 проб, 34 м	0,4	0,7	1,8
Среднеслоистые амфибол- магнетитовые кварциты	Костомукшское	8 проб, 85,5 м	0,24	0,8	3,3
Грубослоистые амфибол- магнетитовые кварциты	Зап.отвалы	2 пробы, 24,5 м	0,15	0,6	4,0
Неяснослоистые амфибол- магнетитовые кварциты	Костомукшское	19 проб, 91 м	0,3	1,0	3,3
Амфибол-магнетитовые кварциты (все текстурные разновидности)	Костомукшское	47 проб, 336 м	0,24	0,8	3,3
Щелочноамфибол- магнетитовые кварциты	То же	13 проб, 80 м	0,2	0,7	3,5
Щелочноамфиболовые гематит-магнетитовые кварциты	То же	10 проб, 58 м	0,15	0,4	2,4
То же	Корпангское	1 проба, 15 м	0,2	1,0	5,0
Магнетитовые и гематит- магнетитовые кварциты	Костомукшское (Основная рудная залежь)	35 проб, 323 м	0,2	0,7	3,5
То же	То же (Надрудная толща)	35 проб, 151 м	0,3	0,9	3,0
То же	Костомукшское	70 проб, 474 м	0,2	0,7	3,5
То же	Корпангское	11 проб, 49 м	0,3	0,8	2,7
Магнетитовые кварциты	Зап.отвалы	2 пробы, 24,5 м	0,15	0,6	4,0
Магнетитовые, гематит- магнетитовые кварциты	Все объекты	83 пробы, 548 м	0,2	0,7	3,5

Имеющиеся данные позволяют сделать следующие выводы.

Железистые кварциты Костомукшского железорудного района характеризуются монотонным и очень низким содержанием радиоэлементов, самым низким среди всех предполагаемых осадочных пород: урана 0,14-0,4 г/т, в среднем 0,2 г/т, тория 0,4-1,2 г/т, в среднем 0,7 г/т, Th/U

= 1,8-5,0, в среднем 3,5. Исключением из этого правила являются лишь микроклинизированные железистые кварциты Корпангского месторождения (пр. 10822), отличающиеся резко повышенным содержанием обоих элементов – 0,9 г/т урана и 5,2 г/т тория; Th/U = 5,8. В этом случае обогащение железистых кварцитов радиоэлементами связано, очевидно, с поздними микроклиновыми гранитами, рвуцами породы этой железисто-кремнистой формации. В частности, в одном из массивов микроклиновых гранитов месторождения определено 2,2 г/т урана и 55,7 г/т тория; Th/U = 25,9 (см. табл. 3.1).

Содержание радиоэлементов в гематитсодержащих железистых кварцитах (гематит дисперсный) Центрального участка Костомукшского месторождения (0,1 г/т урана и 0,4 г/т тория; Th/U = 4,0) ниже, чем в безгематитовых железистых кварцитах того же участка (0,2 г/т урана и 0,8 г/т тория; Th/U = 4,0).

На Центральном участке Костомукшского месторождения содержание радиоэлементов в железистых кварцитах Основной рудной залежи (0,2 г/т урана и 0,7 г/т тория; Th/U = 3,5) несколько ниже, чем в железистых кварцитах Надрудной толщи (0,3 г/т урана и 0,9 г/т тория; Th/U = 3,0).

По содержанию радиоэлементов железистые кварциты всех объектов Костомукшского железорудного района практически идентичны: в железистых кварцитах Костомукшского месторождения (Центральный участок) 0,2 г/т урана и 0,7 г/т тория; Th/U = 3,5. В железистых кварцитах Корпангского месторождения (0,3 г/т урана и 0,8 г/т тория; Th/U = магнетитовые кварциты) 0,15 г/т урана и 0,6 г/т тория; Th/U = 4,0

Более низкое содержание радиоэлементов в железистых кварцитах Основной рудной залежи по сравнению с железистыми кварцитами Толщи переслаивания является следствием их меньшей «загрязненности» примесным силикатным материалом.

Заканчивая краткую радиогеохимическую характеристику предполагаемых осадочных метаспоров на месторождениях и рудных аномалиях Костомукшского железорудного района, следует отметить низкое содержание радиоэлементов как их общую характерную особенность – 0,7 г/т урана и 2,5 г/т тория; Th/U = 3,6 (185 частных проб, 1480 м опробованного керна скважин). И последнее. На этом убогом радиогеохимическом фоне наблюдается отчетливая тенденция к его понижению при появлении в породах кварцитовых слоев и увеличения их количества (кварц-биотитовые и углеродитые сланцы → сланце-кварциты и кварцито-сланцы), а также по мере взаимосвязанного уменьшения в породах общего содержания силикатов и увеличения рудных минералов (сланце-кварциты и кварцито-сланцы → железистые кварциты).

Реконструкция дометаморфической природы рудного вещества железистых кварцитов Костомукшского железорудного района

Изучение закономерностей распределения урана и тория в железистых кварцитах этого района не выявило каких-либо признаков их геохимической гетерогенности. Для дополнительной проверки данного положения автором была проведена статистическая обработка содержаний радиоэлементов в 16 пробах железистых кварцитов (см. табл. 3.35). Результаты этой обработки приведены в табл. 3.37.

Таблица 3.37

Распределение урана и тория в железистых кварцитах Костомукшского месторождения, БЩ

Элемент	N	Закон распределения	X, г/т	S, г/т	V	Th/U
Уран	16	Нормальный	0,25	0,09	0,38	3,3
Торий	То же	То же	0,83	0,3	0,32	

Распределение урана в железистых кварцитах носит мономодальный характер и подчинится нормальному закону, свидетельствуя тем самым об их геохимической однородности, иначе говоря, об их монофациальной природе. На гистограммах распределения тория, кроме максимума в области содержания тория 0,7 г/т, выявляется еще один незначительный максимум в области концентрации 1,2 г/т. Его появление связано, по-видимому, в основном с тем, что обрабатывались составные пробы, которые не эквивалентны в статистическом отношении. Дело в том, что в этом случае малораспространенные разновидности железистых кварцитов оказываются в равном положении с наиболее широко распространенными. Кроме того, следует обратить внимание и на то, что пробы с содержанием тория 1,2 г/т отличаются повышенным содержанием глинозема, свидетельствуя, очевидно, об их обогащении примесным алюмосиликатным материалом, концентрирующим радиоэлементы. Наконец, как известно, наиболее типичными представителями железистых кварцитов гидроксидной фации исследователи считают те из них, в которых имеется дисперсный гематит. Но, как показывают данные, приведенные в табл. 3.35, 3.36, гематит-магнетитовые кварциты (гематит дисперсный) Центрального участка Костомукшского месторождения самые бедные в радиогеохимическом отношении (0,1 г/т урана и 0,4 г/т тория). Все это свидетельствует о том, что второй максимум не связан с какой-либо иной природой рудного вещества железистых кварцитов и что они действительно монофациальные образования.

Теперь, чтобы выяснить дометаморфическую природу рудного вещества железисто-кремнистых формаций Костомукшского железорудного района, важно оценить уровень концентрации радиоэлементов в железистых кварцитах. С этой целью в табл. 3.38 сведены данные по урану и торию в железистых кварцитах Костомукшского района,

метаморфизованным известнякам и доломитам Криворожской серии, сидеритам той же серии и оксидно-гидроксидным железным рудам экзогенного происхождения.

Таблица 3.38

Содержание урана и тория в железистых кварцитах Гимольской и Контоксской серий, оксидно-гидроксидных железных рудах экзогенного происхождения, марганцево-железных океанических илах и метаморфизованных магнезиально-известковых и железистых карбонатах Криворожской серии

Породы	Район, месторождение	Возраст	Содержание, г/т		Th/U
			U	Th	
Марганцево-железный ил	Перуанаская котловина, депрессия Бауэра	Совр.	1,95	8,7	4,5
Оксидно-гидроксидные железные руды экзогенного происхождения	Эльтиген-Ортельское, Крым; Малкинское, Сев.Кавказ; Акбаджа, Нигерия	MZ	3,2	21,8	7,0
Железистые кварциты	Костомукшский район	AR ₃	0,2	0,7	3,5
Метаморфизованные доломиты и известняки	Криворожский район (верхние свиты одноименной серии)	PR ₁	0,75	1,6	2,1
Метаморфизованные сидериты	То же (средняя свита = железисто-кремнистая формация)	То же	<0,1	0,3	> 3,0

В этой таблице прежде всего обращает на себя внимание тот факт, что содержание радиоэлементов в железистых кварцитах Костомукшского района ниже не только в сравнении с таковым оксидно-гидроксидных железных руд экзогенного происхождения, но и близких к ним по степени метаморфизма магнезиально-известковых карбонатов Криворожской серии. Следовательно, если отложение рудного вещества железистых кварцитов происходило бы в оксидно-гидроксидной форме, как предполагает подавляющее большинство исследователей [82, 171, 205, 332 и др.], из них в процессе метаморфизма должно было бы быть вынесено более 9/10 первоначального количества урана и тория, но такие масштабы выноса из пород, метаморфизованных в условиях фации зеленых сланцев, невероятны. Еще более невероятным было бы допущение выноса урана и тория из оксидно-гидроксидных железных руд в процессе их метаморфизма ниже уровня их концентрации в карбонатных породах, поскольку карбонатная среда в отличие от оксидно-гидроксидной значительно более благоприятна для миграции радиоэлементов в силу возможного образования растворимых карбонатных комплексов с этими элементами.

При этом нельзя забывать и о том, что уран и торий – разноподвижные элементы, и если их вынос действительно имел бы место, он должен был бы неизбежно привести к широким вариациям Th/U отношения. Однако величина этого отношения в железистых кварцитах варьирует в крайне узких пределах: 2,5-5,0 в железистых кварцитах Центрального участка Костомукшского месторождения и 1,8-5,0 – для района в целом.

Нет признаков сколько-нибудь заметного перераспределения радиоэлементов и во вмещающих породах, в частности в тех из них, которые, как, например, кварц-биотитовые сланцы, и чувствительны к наложенным явлениям, и соизмеримы с железистыми кварцитами по общей распространенности на рудных объектах. В равной степени сказанное относится и к углеродистым сланцам (см. табл. 3.35).

Показательно и другое: на фоне частных флуктуаций распределение радиоэлементов в предполагаемых осадочных породах рудных объектов Костомукшского района отчетливо коррелируется с текстурным обликом пород, их минеральным и химическим составом и т.п. Если бы распределение урана и тория в этих породах контролировалось метаморфизмом, имели бы место корреляции иного рода.

Проведенные исследования убеждают в обратном: опасаться нужно привноса элементов в железистые кварциты. Об этом свидетельствует, в частности, микроклинизация железистых кварцитов Корпангского месторождения, сопровождающаяся привносом урана и тория (пр. 10822, см. табл. 3.35) – процесс, который широко проявлен на северном и восточном флангах Костомукшской структурно-формационной зоны и на других объектах этого района. Также нельзя не учитывать и то, что среди пород, вмещающих железистые кварциты, важную количественную роль играют кварц-биотитовые сланцы с заметно более высоким содержанием радиоэлементов. Поэтому, исходя из общего радиогеохимического фона пород, вмещающих железисто-кремнистые формации Гимольской и Контокской серий железистые кварциты, в частности за счет различных сланцев, чем их вынос.

Итак, монофациальная радиогеохимическая природа железистых кварцитов, отсутствие в них признаков широкого перераспределения урана и тория в процессе метаморфизма, аномально низкий уровень концентрации в них не только радиоэлементов, но вообще всей супергруппы элементов-сорбатов (ниже уровня их содержания в метаморфизованных известняках и доломитах Криворожской серии, УЩ) и в то же время контрастно – на порядок и более – отличающийся от уровня их концентрации в оксидно-гидроксидных железных рудах экзогенного происхождения – все это позволяет считать, что к моменту метаморфизма рудное вещество железистых кварцитов Костомукшского железорудного района находилось исключительно в форме железистых карбонатов.

Приимандровский и Курско-Белгородский (Оскольский) железорудные районы. Кроме железистых кварцитов Криворожского и Костомукшского районов, на уран и торий были проанализированы железистые кварциты двух месторождений Приимандровского железорудного района (Оленегорского и им. XV-летия Октября) и Стойленского месторождения КМА, а также один образец неслоистых мармитовых кварцитов

месторождения Итакпи-Хилл (Нигерия). Результаты, полученные по всем объектам, включая и ранее охарактеризованные, сведены в табл. 3.39. Как можно видеть в этой таблице, железистые кварциты докембрия едины в радиогеохимическом отношении вне зависимости от возраста (поздний архей – ранний протерозой), регионального положения (Украинский и Балтийский щиты, Воронежский кристаллический массив), предполагаемой формационной принадлежности (Криворожский – Балтийский типы), масштаба и зрелости рудного процесса

Таблица 3.39

Содержание урана и тория в железистых кварцитах Украинского и Балтийского щитов, и Воронежского кристаллического массива

Минеральный тип железистых кварцитов; возраст; номер пробы	Содержание, г/т		U/Th	Вид опробования, измерение	Железорудный район, месторождение
	U	Th			
Сидероплезит-магнетитовые, магнетитовые и гематит-магнетитовые кварциты (PR ₁)	<0,15	<0,5	~ 3,0	Керн, 460 м	Криворожский, Б.Глееватка и др.
Гематит-магнетитовые и магнетитовые кварциты (PR ₁), 10084	0,15	0,65	4,3	Керн, 490 м	Оскольский, КМА; Стойленское
Гематит-магнетитовые и магнетитовые кварциты (AR ₃)	0,2	0,7	3,5	Керн, 548 м	Костомукшский; Костомукшское, Корпангское, Зап.отвалы
Магнетитовые кварциты (AR ₃), 1577-П*	0,06	<0,1	<1,7	Керн, 250 м	Приимандровский, им. XV-летия Октября
Гематит-магнетитовые кварциты (AR ₃), 10890	<0,1	<0,3		Штуфное, 17 проб	Приимандровский, Оленегорское
Магнетитовые кварциты (AR ₃), 10889	<0,1	<0,3		То же	То же
Маритовые «кварциты» без кварцитовых слоев (PCm), 10882	0,65	0,1	0,2	Штуфное (?), штуф	Нигерия, Итакпи-Хилл
Гематит-магнетитовые и магнетитовые кварциты (~ 2,3 млрд лет)	0,1	0,069		9 анализов	Южно-Африканский щит, Супергруппа Трансвааль, формация Курумман [332]
Сидеритовые кварциты, то же	0,035	0,102		16 анализов	То же
Известняки, то же	0,968	2,064		8 анализов	Супергруппа Трансвааль, то же
Доломиты, то же	0,467	1,312		4 анализа	То же
Известняки (и доломиты) (PR ₁), 10384	0,75	1,6	2,1	Керн, 1220 м	Криворожский, верхние свиты Криворожской серии

*Проба анализировалась в условиях Баксанской нейтринной обсерватории.

Для сравнения приведены аналогичные данные по железистым кварцитам Нигерии (Итакпи-Хилл) и Ю.Африки (Супергруппа Трансвааль), а также по метаморфизованным известнякам и доломитам той же Супергруппы и Криворожской серии, УЩ

(Криворожский район и КМА – Костомукшский и Приимандровский районы), радиогеохимического фона денудированной территории, степени метаморфизма (зеленосланцевая – амфиболитовая) и т.д. Их отличительная особенность – «аномально» низкое содержание урана и тория, определяемое областью их концентрации на полпорядка – полтора порядка ниже кларка, соответствующее чистым карбонатным породам.

Обсуждение результатов. Из трех анализировавшихся радиоэлементов калий не имеет индикаторного значения, поскольку его содержание в железных рудах строго не связано с их природой и перекрывается в экзогенных железных рудах различного происхождения. Два других элемента-гидролизата – уран и торий – являются типоморфными экзогенных оксидно-гидроксидных железных руд (см. табл. 3.29, рис. представляли бы собой продукт метаморфизма оксидно-гидроксидных осадков, было бы логично ожидать появления в их составе если не промышленных сингенетических концентраций урана, как в свое время предполагали некоторые специалисты, то, во всяком случае, кларковых, свойственных этому типу образований.

В самом деле, уже в глубоком докембрии существовали породы, обогащенные ураном и торием, за счет разрушения которых, как полагают [231, 304, 316, 358, 372 и др.], формировались крупнейшие урановые и торий–урановые месторождения типа Витватерсранд, Блайнд-Ривер и т.д. (2,7-2,0 млрд лет [231]). В то же время, образование железисто-кремнистых формаций носило планетарный характер, поэтому исключать возможность захвата урана и тория предполагаемыми гидроксидами железа нет никаких оснований, тем более, что урановые и торий-урановые конгломераты нередко связаны с железисто-кремнистыми формациями рамками отложений единого фациального ряда. Наконец, о самой возможности захвата урана и тория гидроксидами железа свидетельствует все то, что нам известно о связи этих элементов в природных образованиях, из аналитической практики и экспериментальных исследований (реакция соосаждения урана и тория с гидроксидами железа использовалась, в частности, для извлечения этой группы элементов из морской воды и их последующего определения, и т.д.), см. табл. 3.29, рис. 3.25-3.27 [119, 203 и др.]. Последние, в частности, показывают, что в карбонатных системах максимальная сорбция урана происходит в области значений $pH < 6$. Но как раз условия, близкие к максимальной сорбции урана и тория гидроксидами железа, предполагаются Н.М.Страховым [204, 205], В.В.Руби [366] и многими другими в качестве наиболее вероятных для докембрийских водоемов.

Таким образом, если бы в раннем докембрии существовали гидроксида железа и условия, постулируемые в работах [171, 205 и т.д.], они должны были бы обладать

радиогеохимическими особенностями, свойственными фанерозойским экзогенным оксидно-гидроксидным железным рудам. Тем не менее геохимические признаки существования первичных гидроксидов железа в составе железисто-кремнистых формаций раннего докембрия не обнаруживаются (см. табл. 3.33, 3.35, 3.37, 3.38, 3.39). **Здесь же уместно еще и еще раз напомнить о том, что на текущий момент ниже зоны окисления реликты гидроксидного железа не обнаружены ни в одной железисто-кремнистой формации Мира.** Нет сколько-нибудь достаточных оснований и для предположения о существенном вносе урана и тория из гипотетических гидроксидов железа в процессе метаморфизма. В то же время некоторое перераспределение радиоэлементов в этом процессе исключать нельзя. Возможно, что наиболее резкие отклонения торий-уранового отношения от его средней величины связаны именно с этим процессом. В частности, данному явлению могли способствовать существенно карбонатная среда и рост окислительного потенциала метаморфизующих растворов, облегчавших формирование уранил-карбонатных и торий-карбонатных комплексных ионов.

Важно, однако, другое: даже максимальные концентрации радиоэлементов, обнаруживаемые в железистых кварцитах раннего докембрия (0,3-0,65 г/т урана и 0,9-1,2 г/т тория) существенно уступают минимальным содержаниям тех же элементов в оксидно-гидроксидных железных рудах (1,1-1,2 г/т урана и 6-8 г/т тория). Более того, **содержание радиоэлементов в железистых кварцитах раннего докембрия, как правило, ниже чем в метаморфизованных известняках и доломитах (см. табл. 3.39 и др.).** Если принять во внимание, что данная геохимическая особенность распространяется на всю группу элементов, накапливающихся в оксидно-гидроксидных железных рудах сорбционным путем или путем образования труднорастворимых соединений с Fe^{3+} (редкие земли, скандий, ванадий, бор, фосфор, мышьяк и т.д.), тогда неизбежен единственный возможный вывод о том, что к моменту метаморфизма рудное вещество железистых кварцитов находилось исключительно в карбонатной форме (сидероплезит, сидерит). Последующая разбраковка природы этой формы с привлечением других элементов-индикаторов

Индикаторная роль мышьяка, сурьмы и висмута

Первый опыт использования закономерностей распределения мышьяка (и ряда других элементов) в целях разбраковки природы рудного вещества железистых кварцитов раннего докембрия датируется 1935 г. и принадлежит А.Д.Архангельскому и Е.В.Копченовой [9]. На очень ограниченном материале (три анализа железистых кварцитов, один анализ богатых гипергенных железных руд и заимствованное у

Н.Свитальского (1933) среднее из 35 анализов богатых руд) ими был сделан (см. ниже), правильный вывод о карбонатной природе железа железистых кварцитов Курской магнитной аномалии (КМА, ВКМ). Эти исследования не получили продолжения и оказались забытыми на многие годы.

Вывод действительно правильный, но с его обоснованием трудно согласиться по следующим причинам: 1) нет соответствующих древних элементно-геохимических эталонов, а в их отсутствие мы не знаем, какие элементы, какие их свойства и в каком количестве можно использовать в качестве критерия природы рудного вещества железистых кварцитов, 2) нет и методов контроля, а как убедиться в их отсутствие, что тот или иной вывод действительно корректен? Из используемых А.Д.Архангельским и Е.В.Копченовой девяти элементов (P, As, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu) должны быть исключены марганец, который концентрируется как в гидроксидных, так и карбонатных железных рудах, малоинформативный Ti, незакономерная Cu. По генезису железистые карбонаты неоднозначны: известны гидротермально-метасоматические, диагенетические, хемогенные. Так, какие они в железистых кварцитах КМА? Наконец, отсутствует контроль выводов. И т.д. Несмотря на все это А.Д.Архангельским и Е.В.Копченовой был сделан первый шаг в правильном направлении. (Ранее к представлениям о карбонатной природе рудного вещества железистых кварцитов, в частности провинции Супериор, Канадский щит, пришли американские геологи еще во второй половине XIX века [324; и др.]. С их точки зрения магнетит представляет собой псевдоморфозы по сидериту, о чем якобы свидетельствует сходство в шлифах под микроскопом сечений кристаллов магнетита (октаэдры), а также сечений скоплений мелких кристаллов магнетита и сечений сидерита (ромбоэдры) в сидеритовой матрице железистых кварцитов. В последующем приведенная выше аргументация подверглись со стороны геологов резкой критике, что привело к дискредитации не только методов обоснования этой правильной идеи, но и самой идеи карбонатной природы рудного вещества железистых кварцитов раннего докембрия.)

В 1956 г. В.В.Щербина [246] опубликовал статью, в которой на полуколичественном уровне рассмотрел закономерности распределения 33 элементов (включая мышьяк) в ряду пород остаточные – гидролизаты/глинистые сланцы – гидроксиды марганца – гидроксиды железа – карбонатные породы – эвапориты и, в частности, обратил внимание на резкое снижение (скачок) содержания элементов от гидроксидов железа к карбонатным породам – тот самый скачок, который двадцатью годами ранее был «увиден» А.Д.Архангельским и Е.В.Копченовой и в последующем использован для вывода о карбонатной природе рудного вещества железистых кварцитов КМА.

Однако работы А.Д.Архангельского, Е.В.Копченовой и В.В.Щербины не изменили в общем косного отношения геологов к возможностям элементной геохимии в решении проблемы генезиса ЖКФРД. Причин тому много. Это и недостатки в обосновании элементно-геохимической модели образования железисто-кремнистых формаций и, возможно, связанное с этим негативное отношение Н.М.Страхова к модели своего учителя, которому элементная геохимия мешала утверждать развиваемую им модель отложения железа древнейших формаций в гидроксидной форме, и т.д. Между тем со временем ситуация, хотя и медленно, но развивалась в лучшую сторону. Совершенствовались методы определения мышьяка, сурьмы и висмута, появилось больше данных о закономерностях распределения этих и других элементов-сорбатов в оксидно-гидроксидных рудах экзогенного происхождения, металлоносных океанических осадках, осадочных карбонатных породах и др., явление сорбции мышьяка и сурьмы гидроксидами железа исследовалось экспериментальными методами и т.д. Становилось все более очевидным, что элементы триады могут оказаться эффективными индикаторами природы древних метаморфизованных железных руд.

Продолжая и развивая элементно-геохимическое направление исследований, автором было проведено изучение закономерностей распределения мышьяка, сурьмы и висмута в оксидно-гидроксидных железных рудах ряда месторождений России и Украины, карбонатных породах и карбонатных железных рудах Криворожского железорудного района (УЩ) и железистых кварцитах и вмещающих их породах Криворожского, Курско-Белгородского, Костомукшского и Приимандровского железорудных районов. Мышьяк и сурьму определяли в ВИМСе нейтронно-активационным методом по 3-му классу точности (погрешность анализа при содержании этих элементов $10^{-3}\%$ и менее $\pm 80\%$, аналитики В.Б.Туманов, Н.М.Евстраткина и Л.А.Урсова). Ряд определений сурьмы и определение висмута выполнены атомно-абсорбционным методом в Невском ПГО также по 3-му классу точности. Кроме того, в целях контроля ряд определений сурьмы в тех же пробах был выполнен инструментальным нейтронно-активационным методом в ГЕОХИ РАН (аналитики Г.М.Колесов и В.С.Воробьев).

Элементы вводной геохимии

Мышьяк. В геологических образованиях мышьяк находится преимущественно в форме соединений с валентностью +3 и +5, значительно реже встречается самородная форма. Кроме того, известно газообразное соединение арсин H_3As , в котором мышьяк проявляет валентность -3.

В естественные воды мышьяк вносится в процессе химического выветривания пород и руд, а в областях активной вулканической деятельности – с водами горячих источников, в вулканических эксгаляциях. Содержание мышьяка в природных водах варьирует от 0,1 мкг/л (оз.Верхнее, США) до 276000 мкг/л (воды рек Новой Зеландии) (Arsenic, 1977), в океанической воде 0,15-6 мкг/л, в среднем 2 мкг/л (Durham, Nem, Heidel, 1970; [382]).

Следующие два механизма выводят мышьяк из природных вод в осадок: адсорбция и образование труднорастворимых соединений. Адсорбции мышьяка водным оксидом железа посвящены работы [309, 323, 359 и др.]. Согласно Дж.Гуленсу и др. [309], адсорбция арсенит- и арсенат-ионов водным оксидом железа происходит в окислительных условиях в широком интервале значений pH (4-10) и сводится к обмену лигандами [323]. Полагают, что адсорбции анионов мышьяка благоприятствует положительный заряд поверхности водного оксида железа, проявляющийся в большинстве природных сред (до pH \approx 8,5). В морской воде количественное соосаждение на водном оксиде железа аниона As^{5+} происходит в интервале pH 6-9, аниона As^{3+} – в интервале pH 7-9 (рис. 3.29).

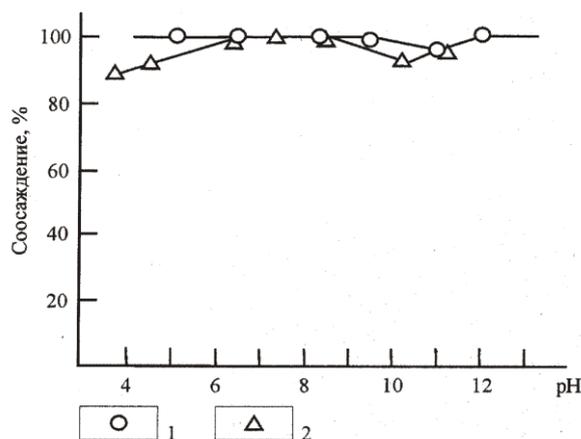


Рис. 3.29. Соосаждение мышьяка на гидроксиде железа (III) в природной морской воде: Fe^{3+} – 5 мг. 1 – $As(V)$, 20 мкг/100 мл; 2 – $As(III)$, 20 мкг/100 мл [309]

Кроме того, вступая в реакцию с Fe^{3+} , мышьяк As^{5+} и мышьяк As^{3+} образуют труднорастворимые As-Fe комплексы. Растворимость комплекса $As^{5+}-Fe^{3+}$ ниже, чем растворимость комплекса $As^{3+}-Fe^{3+}$. При этом, если растворимость первого комплекса уменьшается с уменьшением pH, то растворимость второго комплекса уменьшается с увеличением pH [309].

Сурьма. В геологических образованиях сурьма, как и мышьяк, проявляет преимущественно валентность +3 и +5. Первая характерна для соединений сурьмы, образующихся в восстановительных (и слабо окислительных) условиях, вторая – для большинства экзогенных, окислительных процессов. Самородная форма не типична, хотя и встречается. В резко восстановительных условиях возможно образование стибина – SbH_3

реакционно активного и неустойчивого соединения. Триоксид сурьмы в отличие от аналогичного соединения мышьяка проявляет ярко выраженные амфотерные свойства.

В природные воды сурьма вносится в процессах химического выветривания пород и руд, в кислых вулканических эксгальциях, а также с кислыми и щелочными водами термальных источников (преимущественно последних). По имеющимся данным в водах морей и океанов содержится 0,07-1,6 ч.млрд.⁻¹, в среднем 0,45 ч.млрд.⁻¹ сурьмы (1 ч.млрд.⁻¹ ≈ 1 мкг/л), водах рек и озер – 0,01-12,1 ч.млрд.⁻¹, горячих источников и минерализованных водах 0,1-1500 ч.млрд.⁻¹, углекислых водах Карпат (в зонах сурьяно-мышьяковой минерализации) – 1-10 мг/л [132, 264]. Предполагают, что в природных водах сурьма находится в форме подвижных анионных комплексов и полимеров главным образом в соединении с кислородом, реже – серой и другими элементами. В околонеutralных условиях (рН 4-8) сурьма малоподвижна и удерживается, в частности, в адсорбированной форме на лимонитах и других сорбентах или образует с ними химически связанные формы

Сорбция сурьмы (Sb^{3+}) водным оксидом железа в морской воде исследована Т.Фудзинага и др. [293]. По их данным, Sb^{3+} в указанных условиях количественно сорбируется в интервале рН 6-9 (рис. 3.30). Кроме того, как следует из экспериментальных исследований Т.Шенфельда и К.Фридмана [368], в случае соосаждения с водным оксидом железа извлечение сурьмы на полпорядка выше, чем в случае адсорбции на уже образовавшемся осадке водного оксида железа. С точки зрения тех же исследователей, повышение рН ведет к уменьшению захвата Sb^{3+} главным образом в связи с уменьшением доли сурьмы в форме SbO^+ . Напротив, увеличение щелочности растворов вплоть до значений рН=10 практически не влияет на долю сурьмы в форме $Sb(OH)_3^0$.

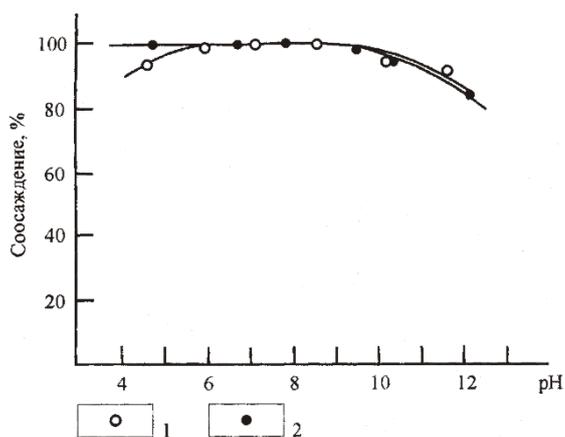


Рис. 3.30. Соосаждение $Sb(III)$ на гидроксиде железа (III) в искусственно приготовленной и природной морской воде: $Sb(III)$ – 50 мкг/100 мл, Fe^{3+} – 5 мг.

1 – искусственно приготовленная морская вода, 2 – природная морская вода [293]

Кроме сорбции, сурьма, как и мышьяк, может выводиться из природных вод в результате образования труднорастворимых соединений с железом, свинцом и т.д., таких как трипухит $\text{Fe}^{2+}\text{Sb}_2^{5+}\text{O}_6$, биндгеймит $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_6$, и др.

Висмут. В отличие от мышьяка и сурьмы висмут – металл и в природных соединениях ведет себя существенно как катион с валентностью +3. Реже встречаются соединения 2- и 5-валентного висмута; остальные формы (3-, 1+ и 4+) неустойчивы. Кроме того, висмут встречается в самородном виде.

В природные воды висмут, как мышьяк и сурьма, вносится в областях активного вулканизма и геотермальной деятельности, и в зоне гипергенеза. Однако, как показывают исследования, истинные растворы предполагаемых солей Bi^{3+} реализуются лишь при условии высокой кислотности, в которых висмут находится или в виде простых катионов растворов приводит к выпадению висмута в осадок с образованием гидроксида или основных солей. Поэтому в зоне гипергенеза висмут в целом малоподвижен, и образование гидрогеохимических аномалий этого элемента явление достаточно редкое. С этим согласуется крайне низкое содержание висмута в морской воде – $2 \cdot 10^{-9}$ г/л [363], в морской воде Северной Атлантики – $2,6 \cdot 10^{-9}$ г/л [287]. Из природных вод висмут выводится не только путем образования труднорастворимых соединений. Теоретически исключительно важную роль в этом отношении должна играть адсорбция на гидроксидах железа и других сорбентах. Механизм и масштабы этого процесса практически не изучены.

Таким образом, общая особенность всех элементов триады – ограниченная миграция в современных природных водах. Причины этого явления – в действии механизмов, выводящих эти элементы из природных вод. Из них главные – адсорбция и образование труднорастворимых соединений. В обоих случаях оксиды-гидроксиды железа играют исключительно важную, нередко определяющую роль.

Мышьяк, сурьма и висмут в экзогенных оксидно-гидроксидных железных рудах, осадках и конкрециях

В табл. 3.40 и на рис. 3.31 сведены литературные данные и данные автора по содержанию элементов триады в экзогенных оксидно-гидроксидных металлоносных осадках, марганцево-железных конкрециях и осадочных железных рудах. Анализ данных табл. 3.40 показывает, что концентрация элементов триады даже в однотипных объектах отличается значительной неравномерностью, достигающей нескольких порядков, но в целом осадки и руды, обогащенные оксидами-гидроксидами железа, содержат мышьяка, сурьмы и висмута на один-два порядка больше их среднего содержания в Земной коре

(соответственно 1,7, 0,5 и 0,009 г/т [73]). В этом отношении особенно многочисленны данные по мышьяку.

Таблица 3.40

Содержание мышьяка, сурьмы и висмута в оксидно-гидроксидных металлоносных осадках, конкрециях и осадочных железных рудах

Объекты	Число анализов	Содержание, г/т			Ссылки
		As	Sb	Bi	
Лимониты и марганецсодержащие осадки горячих и холодных источников (максимальные концентрации относятся к приустьевым фациям)	-	-	<5-580	-	264
Железные осадки (зона Галапагосского рифта)	5	1-11,8	0,9-3,5	-	272
Марганцево-железные осадки (там же)	4	24-180	3,9-23	-	То же
Марганцевые осадки (там же)	7	2,5-40	5,5-54	-	«
Оксидно-гидроксидные железные руды, Пашийская группа	-	Следы-200	-	-	233
Оксидно-гидроксидные оолитовые руды, Керченское месторождение	-	200-2400	-	-	123
Табачная оолитовая руда (хлорито-гидрогетитовая), Керченский железорудный район	160	1000-1910	-	-	71
То же, гидрогетит-хлоритовая руда	16	600-1400	-	-	То же
Коричневая оолитовая руда (там же)	132	500-1570	-	-	«
Икряная оолитовая руда (там же)	65	600-1800	-	-	«
Гидрогетитовые оолиты (там же)	46	1200-2900	-	-	«
Табачная оолитовая руда, Эльтиген-Ортельское месторождение, Керченский железорудный район	1	1300	3,4	-	Данные автора
Икряная оолитовая руда (там же)	1	1230	10,0	-	То же
Остаточная железная руда, Малкинское месторождение (Сев. Кавказ)	1	41	0,55	-	«
Бобовая железная руда (там же)	1	62	0,91	-	«
Оксидно-гидроксидные железные руды, Аятское месторождение	-	Следы	-	-	217
То же, Мугайское месторождение	-	50-100	-	-	233
Современные оксидно-гидроксидные озерные руды Карелии	-	Следы-400	-	-	9
Оксидно-гидроксидные железные руды, Тульские месторождения	-	Следы-100	-	-	То же
То же, Липецкие месторождения	-	40-200	-	-	«
Железо-марганцевые и марганцево-железные конкреции, мировой океан	-	-	30	-	346
То же	-	-	-	8,0	135
Железо-марганцевые конкреции, оз.Мичиган (США)	12	26-184	0,46-6,65	-	285
Марганцевые конкреции, включая их краевые части, Лох-Файн (Шотландия)	13	150-940	-	-	269
Железо-марганцевые кремнистые сланцы Чаткальской зоны, Узбекистан	13	-	-	0,31	109
Гематитовые конкреции, то же	1	-	-	0,1	То же

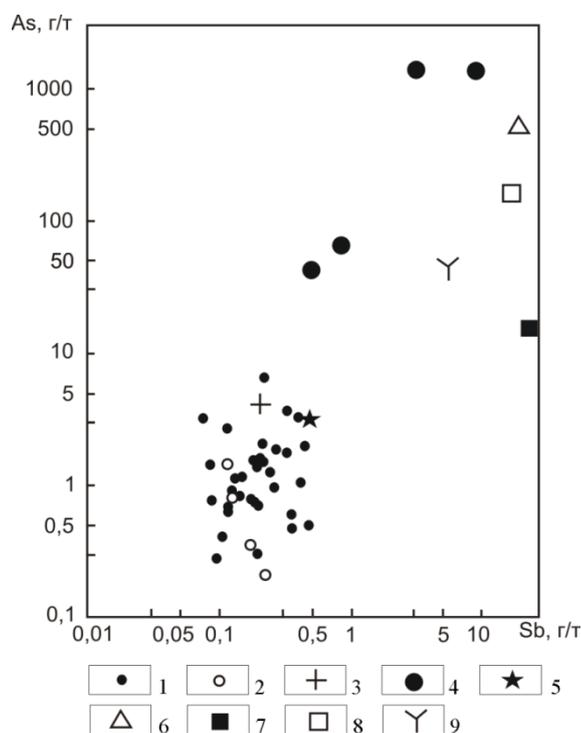


Рис. 3.31. Содержание мышьяка и сурьмы в океанических конкрециях, мезозойских экзогенных железных рудах, гидротермально-метасоматической железной руде, нижнепротерозойских железистых кварцитах и различных по составу карбонатных породах Криворожского железорудного района, УЩ. Для сравнения приведены кларки обоих элементов в Земной коре.

1 – железистые кварциты, железисто-кремнистая формация Криворожской серии; 2 – послонные железистые карбонаты в породах железисто-кремнистой формации той же серии; 3 – метаморфизованные известняки (и доломиты) верхних свит Криворожской серии; 4 – оксидно-гидроксидные железные руды Эльтиген-Ортельского (Крым) и Малкинского (Сев.Кавказ) месторождений; 5 – кларки мышьяка и сурьмы в Земной коре, по [73]; 6 – хлорит-магнетитовая руда скарнового месторождения Хеммерляйн (Германия); 7 – марганцевые конкреции Галапагосского гидротермального поля, образцы ТВ1 – ТВ7 [272]; 8 – железо-марганцевые конкреции, там же, образцы ДМ1 и ДМ2 [272]; 9 – марганцево-железные конкреции, там же, образцы А1 и А2 [272]

Впервые на обогащенность оксидно-гидроксидных железных руд этим элементом обратили внимание Б.фон Бюлов и К.Отто еще в 1931 г. [96, 267], а затем это положение получило дальнейшее подтверждение в работах В.М.Гольдшмидта [96], А.Д.Архангельского и Е.В.Копченовой [9] и многих других. На тесную связь железа с мышьяком в морских и пресноводных конкрециях обращают внимание В.Ф.Севастьянов авторами, степень концентрации мышьяка по отношению к железу возрастает при переходе от абиссальных конкреций к мелководным

Согласно экспериментальным данным В.Магера [345] в пелагических и эстуариевых осадках 42-58% мышьяка связано с полуторными оксидами железа – аморфными и кристаллическими (в последнем случае речь идет о гидратированных гетите, гематите и вивианите). Аналогичные данные приводят Ю.А.Креселиус и др. [273].

На всеобщую зараженность мышьяком киммерийских железных руд Азово-Черноморской провинции обращает внимание Е.Ф.Шнюков [244]. По его мнению, наиболее высоким содержанием мышьяка характеризуются руды Керченского бассейна, беднее руды Приазовья и Присивашья, еще беднее – руды Краснодарского края.

Мышьяк, сурьма и висмут в осадочных карбонатных породах и железных рудах

Полной противоположностью оксидно-гидроксидным металлоносным осадкам, конкрециям и осадочным железным рудам являются осадочные сидериты и карбонатные породы вообще (табл. 3.41). Содержание мышьяка, сурьмы и висмута в этих породах, как правило, или ниже кларка, или на уровне кларка, и только в разностях, обогащенных углеродистым, пелитовым и т.п. веществом, выше кларка. Так, в частности, содержание мышьяка в сидероплезит-сидеритовых слоях железисто-кремнистой формации Криворожской серии (месторождения Новокриворожское, Б.Глееватка, Криворожский бассейн, УЩ) варьирует от <0,2 до 2,4 г/т, составляя в среднем величину несколько более 1 г/т. Содержание сурьмы в тех же слоях 0,11-0,39 г/т, в среднем около 0,2 г/т, содержание висмута – 0,05 г/т (один анализ).

В метаморфизованных известняках и доломитах верхних свит той же серии мышьяка и сурьмы несколько больше – соответственно 4 г/т и 0,31 г/т, а в их более молодых неметаморфизованных аналогах ряда районов США, Германии и др. мышьяка 0,21-2,8 г/т [315, 354 и др.]. В диагенетических сидеритах содержание мышьяка тоже, как правило, низкое – 10 г/т и менее, но известны анализы, по которым мышьяка на порядок-полтора порядка больше [71, 96, 232]. Эти аномальные концентрации мышьяка, несомненно, обусловлены механической примесью некарбонатного материала (мышьяк не образует карбонатов).

Содержание мышьяка в марганцевых карбонатных конкрециях и марганцевом карбонатном цементе конкреций Лох-Файн (Шотландия) 10 г/т и ниже, а в Fe-Mn оксидно-гидроксидных озерных конкрециях того же бассейна Лох-Файн примерно на два порядка выше – 150-940 г/т [269]. Близкие к приведенным данным по висмуту в сидероплезитовых слоях железистой формации Криворожской серии (0,05 г/т, см. выше) получены Э.А.Дунин-Барковской по карбонатным породам Узбекистана – 0,02 г/т [109].

Таким образом, вся совокупность имеющихся данных свидетельствует о контрастном различии в уровнях концентрации мышьяка, сурьмы и висмута в оксидно-гидроксидных железных рудах, с одной стороны, и карбонатных железных рудах и карбонатных породах вообще – с другой. Различие составляет в среднем один-два порядка

и более! (см. табл. 3.40 и 3.41). Именно поэтому элементы данной триады включены в число наиболее эффективных элементов-индикаторов природы рудного вещества железисто-кремнистых формаций раннего докембрия.

Таблица 3.41

Содержание мышьяка, сурьмы и висмута в карбонатных породах, карбонатных железных рудах и карбонатных рудных конкрециях

Объекты	Число анализов	Содержание, г/т			Ссылки
		As	Sb	Bi	
Известняки и доломиты США (штаты Миннесота, Индиана, Теннесси, Невада и др.)	-	0,3-2,8 (до 14,5) Средн. 1-2,0	-	-	354
Известняки среднего триаса, Штойдниц, Германия	5	0,21-1,99 Средн. 1,0	-	-	315
Марганцево-железная карбонатная конкреция, Чемберлен (шт. Ю.Дакота)	1	20,1	-	-	354
Марганцевая карбонатная конкреция, Лох Файн, Шотландия	1	<5	-	-	269
Марганцевый карбонатный цемент в промежутке между конкрециями (с примесями), Лох Файн, Шотландия	1	10	-	-	То же
Метаморфизованные известняки (и доломиты) верхних свит Криворожской серии (Криворожский железорудный район, УЩ): составная проба, 1220 м опробованного керна скважин	1	4,0	0,31	-	Данные автора
43-80 – сидеритовый слой, железисто-кремнистая формация, Новокриворожское месторождение (Центральное Криворожье)	1	1,4	0,12	0,06	То же
44-80 – то же	1	0,8	0,13	-	«
50/2-80 – сидероплезитовый слой, там же	1	0,34	0,18	-	«
82/2-80 – то же	1	<0,2	0,23	-	«
10885 – сидероплезитовый слой, железисто-кремнистая формация, месторождение Б.Глееватка (Центральное Криворожье)	1	2,4	0,11	0,05	«
Сидеритовая руда, Шонен (Швеция)	-	0,76	-	-	96
Сидеритовая руда, Майкопский ярус, Крым	5	Ниже чувств. (≈ 10,0)	-	-	71

Мышьяк, сурьма и висмут как индикаторы карбонатной природы рудного вещества железисто-кремнистых формаций раннего докембрия

На содержание мышьяка, сурьмы и висмута были исследованы породы железисто-кремнистых формаций позднего архея и раннего протерозоя Украинского и Балтийского щитов (УЩ, БЩ) и Воронежского кристаллического массива (ВКМ).

Криворожский железорудный район, УЩ. В этом районе на мышьяк и сурьму проанализированы железистые кварциты четырех разрезов собственно Криворожской структурно-формационной зоны от рудника Ингулец на юге до рудника Желтые Воды на севере и еще одного разреза – в Западной зоне аномалий на Зеленовском участке. На

висмут проанализированы составная проба железистых кварцитов шестого горизонта в разрезе рудника им. Фрунзе и частная проба на упомянутом выше Зеленовском участке (табл. 3.42). Содержание мышьяка в проанализированных железистых кварцитах варьирует от 0,26 до 6,3 г/т, сурьмы – от <0,05 до 0,5 г/т, висмута – 0,05 ($K_2^{6ж}$) и 0,07 г/т (уч. Зеленовский). Среднее содержание этих элементов соответственно равно 1,4, 0,22 и 0,06 г/т. Распределение мышьяка аппроксимируется логнормальным законом с

п
а
р
а
м

е Проведенными анализами сколько-нибудь закономерной связи концентрации мышьяка, сурьмы (и висмута) в железистых кварцитах с их минеральным составом и степенью метаморфизма не обнаружено (см. табл. 3.42). Так, например, в составной пробе краснослоистых гематит-магнетитовых кварцитов второго железистого горизонта на месторождении Б.Глееватка (Центральное Криворожье) содержится 1,4 г/т мышьяка и 0,22 г/т сурьмы, а в аналогичной пробе серослоистых сидероплезит-магнетитовых кварцитах того же горизонта (среднее содержание мышьяка 1,4 г/т и сурьмы 0,22 г/т) $\sigma = 2,1$, распределение мышьяка и сурьмы в кварцитах железистого горизонта на месторождении Б.Глееватка (среднее содержание мышьяка 1,4 г/т и сурьмы 0,22 г/т) $\sigma = 2,1$, $\sigma = 0,04$, $\mu = 0,55$ (55%) и среднее величина отношения As/Sb в железистых кварцитах 6,4 (среднее значение отношения As/Sb в породах земной коры 2,0 по Р.Бойлю и Джонасону, [364]) и не выходит за рамки обычного рассеяния этих элементов в осадочных породах, а по уровню концентрации лежат в области крайне низких значений на грани их предельного рассеяния.

По мере расширения географии и степени метаморфизма размах содержаний мышьяка и сурьмы в железистых кварцитах, естественно, возрастает, но и в этом случае влияние метаморфизма не просматривается. Действительно, содержание мышьяка и сурьмы в наименее метаморфизованных железистых кварцитах Центрального Криворожья (участки Скелеватский-магнетитовый, рудник им. Фрунзе) соответственно 0,29-2,0 г/т и 0,09-0,5 г/т, а в средне-высокометаморфизованных железистых кварцитах на руднике Желтая река и Зеленовском участке 0,26-6,3 г/т мышьяка и 0,05-0,34 г/т сурьмы. Содержание висмута в низкометаморфизованных железистых кварцитах рудника им. Фрунзе ($K_2^{6ж}$) 0,05 г/т, а в высокометаморфизованных железистых кварцитах Зеленовского участка 0,07 г/т. Кроме того, на мышьяк, сурьму (и висмут) были дополнительно проанализированы кварцито-сланцы и сланце-кварциты, гравелиты нижней свиты и углеродистые сланцы верхних свит

Криворожской серии (табл. 3.43). С учетом особенностей петрохимического состава пород полученные результаты указывают на рост содержания элементов триады в породах серии с увеличением глинозема и в еще более резкой степени – углеродистого вещества. Если последние являются бассейновыми осадками, то это свидетельствует об отсутствии дефицита мышьяка, сурьмы (и висмута) в бассейнах их формирования.

Таблица 3.42

Содержание мышьяка, сурьмы и висмута* в железистых кварцитах железисто-кремнистой формации Криворожской серии, УЩ [50]

Участок/рудник, минеральная разновидность железистых кварцитов	Горизонт	Число проб и мощность опробованного керна	Содержание, г/т		As/Sb
			As	Sb	
Рудник Ингулец: гематит-магнетитовые и магнетитовые	K ₂ ^{4,5 ж}	2 пробы, 98 м	<u>1,9-3,1**</u> 2,7	<u>0,42-0,47</u> 0,44	6,1
Участок Скелеватский- магнетитовый: гематит-магнетитовые и магнетитовые	K ₂ ^{4 ж}	7 проб, 314 м	<u>0,39-1,40</u> 0,75	<u>0,09-0,43</u> 0,14	5,3
Тот же участок: сидероплезит-магнетитовые и магнетитовые	K ₂ ^{2 ж}	3 пробы, 130 м	<u>1,2-1,7</u> 1,4	<u>0,19-0,34</u> 0,27	5,2
Тот же участок: сидероплезит-магнетитовые	K ₂ ^{1 ж}	1 проба, 16 м	2,0	0,22	9,1
Рудник им. Фрунзе: гематит-магнетитовые и сидероплезит-магнетитовые	K ₂ ^{6 ж}	7 проб, 92 м	<u>0,29-1,3</u> 0,87	<u>0,12-0,20</u> 0,16	5,4
Тот же рудник: магнетитовые	K ₂ ^{5 ж}	3 пробы, 42 м	<u>0,45-0,57</u> 0,49	<u>0,36-0,50</u> 0,42	1,2
Тот же рудник: гематит-магнетитовые и сидероплезит-магнетитовые	K ₂ ^{2 ж}	2 пробы, 100 м	<u>1,4-1,5</u> 1,45	<u>0,21-0,22</u> 0,22	6,4
Рудник Желтая река: гематит-магнетитовые и магнетитовые	K ₂ ^ж	7 проб, 118 м	<u>0,86-6,3</u> 2,8	<u>0,08-0,34</u> 0,20	14,0
Участок Зеленовский: магнетитовые	K ₂ ^ж	1 проба, 15 м	0,26	<0,05	>5,2
Железистые кварциты: все разрезы	K ₂ ^{1-6 ж}	33 пробы, 925 м	1,4	0,22	6,4

*Содержание висмута в железистых кварцитах 0,07 г/т (проба 5401, участок Зеленовский) и 0,05 г/т (пробы 8005-8015, рудник им. Фрунзе, K₂^{6 ж})

** В числителе размах, в знаменателе – среднее содержание

Таблица 3.43

Содержание мышьяка, сурьмы и висмута в породах железисто-кремнистой формации и ассоциирующих с ними породах Криворожской серии, Криворожский железорудный район, УЩ. Для сравнения приведено содержание мышьяка и сурьмы в хлорито-магнетитовой руде скарнового месторождения Хеммерляйн, Саксония, Германия [50]

Объекты	Число проб, опробование	Содержание, г/т			As/Sb
		As	Sb	Bi	
Железистые кварциты, средняя свита Криворожской серии	33 пробы, керн 925 м	1,4	0,22	0,06*	6,4
Сланце-кварциты и кварцито-сланцы железисто-кремнистой формации, средняя свита Криворожской серии	25 проб, керн 670 м	1,94	0,35	0,13	5,5
Доломиты и известняки, верхние свиты Криворожской серии	32 пробы, керн 1220 м	4,0	0,31	-	13,0
Углеродистые сланцы, то же	13 проб, керн 390 м	75,0	6,8	-	11,0
Гравелиты, нижняя свита Криворожской серии	1 проба, керн 4,5 м	0,87	0,12	-	7,3
Хлорито-магнетитовая руда, скарновое месторождение Хеммерляйн, Саксония, Германия	1 проба, штуф	476,0	22,0	-	22,0

*2 пробы, 150 м опробованного керна

Четыре пробы железистых кварцитов (№ 1950, 8005-8015, 10887 и 10888) были проанализированы на сурьму тем же методом в ГЕОХИ РАН (аналитики Г.М. Колесов и В.С. Воробьев). Содержание этого элемента в пробах составило 0,3-0,4 г/т. По данным ВИМСа в тех же пробах определено 0,16-0,37 г/т. Аналогичные данные получены для известняков и доломитов верхних свит Криворожской серии (пр. 10384) – 0,4 г/т сурьмы (0,22 г/т, по данным ВИМСа); то же в сидеритовых слоях в составе кварцит-сидеритовой пачки железисто-кремнистой формации той же серии на Новокриворожском месторождении (пр. 10886) – 0,4 г/т и в сидероплезитовых слоях в составе железистых кварцитов месторождений Центрального Криворожья (Новокриворожское, Б.Глееватка, и др.) – 0,2-0,6 г/т. В кварцитовом слое кварцит-сидеритовой пачки Новокриворожского месторождения (пр. 10886) определено 0,06 г/т сурьмы.

Аналогичные исследования, но с меньшей детальностью, были проведены еще в ряде железорудных районов.

Курская магнитная аномалия, ВКМ, (Курско-Белгородский железорудный район). На мышьяк, сурьму (и висмут) были проанализированы главным образом составные пробы среднеметаморфизованных железистых кварцитов и сланцев железисто-кремнистой формации Курской серии на Стойленском месторождении (табл. 3.44). По составу и степени метаморфизма они близки породам Северного Криворожья (Анновский-Желтореченский участки и др.). Содержание мышьяка и сурьмы в гематит-магнетитовых и

магнетитовых кварцитах соответственно равно 0,6-2,5 г/т и 0,14-0,71 г/т, отношение As/Sb = 4,1. Кроме того, атомно-абсорбционным методом в Невском ПГО была проанализирована составная проба железистых кварцитов этого месторождения (пр. 10084, 492,5 м опробованного керна скважин) и определено содержание висмута – 0,06 г/т.

Приведенные данные показывают, что по уровню концентрации элементов триады железистые кварциты Стойленского месторождения являются полными аналогами железистых кварцитов Криворожского железорудного района (см. табл. 3.42 и 3.44).

Таблица 3.44

Содержание мышьяка, сурьмы (и висмута) в породах железисто-кремнистой формации и углеродистых сланцах Курской серии, Стойленское месторождение, КМА

Объекты	Горизонт	Число проб и мощность опробованного керна	Содержание, г/т			As/Sb
			As	Sb	Bi	
Магнетитовые кварциты железисто-кремнистой формации Курской серии, Стойленское месторождение	K ₂ ^{3, 3ж}	1 проба, 9 м	2,0	0,21	-	9,5
То же	То же	4 пробы, 49 м	1,33	0,14	-	9,5
То же	K ₂ ^{3, 2ж}	2 пробы, 73,5 м	2,2	0,16	-	13,8
Гематит-магнетитовые и магнетитовые кварциты, то же	K ₂ ^{3, 1ж}	9 проб, 220 м	2,5	0,71	-	3,5
То же	K ₂ ^{1ж}	9 проб, 145 м	0,6	0,24	-	2,5
Железистые кварциты, все разновидности, Курская серия, Стойленское месторождение (КМА, ВКМ)	K ₂	25 проб, 490 м	1,8	0,43	0,06	4,1
Сланце-кварциты и кварцито-сланцы железисто-кремнистой формации Курской серии, Стойленское месторождение	K ₂ ^{2с}	4 пробы, 18,5 м	<u>1,0-8,2</u> 5,1*	<u>0,13-2,2</u> 1,3*	-	3,9
Углеродисто-биотитовые сланцы с пиритом, то же	То же	4 пробы, 12,3 м	140,0	-	-	-

* В числителе размах содержания, в знаменателе – среднее значение

Содержание мышьяка и сурьмы в различных по составу сланцах, сланце-кварцитах и кварцито-сланцах варьирует соответственно от 1,0 до 8,2 г/т и от 0,13 до 2,2 г/т. Содержание мышьяка в углеродистых сланцах более чем на порядок выше – 140 г/т. Таким образом, несмотря на метаморфизм алюмосиликатные сланцы и углеродистые сланцы продолжают оставаться концентраторами этих элементов.

Костомукшский железорудный район, БЩ, (Северо-западная Карелия). В этом районе на мышьяк, сурьму и висмут анализировались только составные пробы железистых кварцитов и вмещающих их сланцев Костомукшского и Корпангского

месторождений (табл. 3.45). Содержание мышьяка в железистых кварцитах Костомукшского месторождения (6 проб) 3,3 г/т (2,0-4,2 г/т), сурьмы – 0,74 г/т (0,31-0,94 г/т) и As/Sb = 4,5; содержание висмута (2 пробы) 0,1 г/т (0,1-0,11 г/т).

Таблица 3.45

Содержание мышьяка, сурьмы и висмута в породах железисто-кремнистой формации Гимольской серии на Костомукшском (Центральный участок) и Корпангском месторождениях, Костомукшский железорудный район (БЩ) [50]

Объекты	Число проб и мощность опробованного керна	Содержание, г/т			As/Sb
		As	Sb	Bi	
Костомукшское месторождение					
Магнетитовые кварциты, Основная рудная залежь (пр. 10408/а)	13 проб, 130 м	4,2	0,94	0,1	4,5
Магнетитовые кварциты, Надрудная толща (пр. 10408/б)	7 проб, 28 м	3,5	0,69		5,1
Магнетитовые кварциты со щелочными амфиболами, Основная рудная залежь (пр.10413/а)	7 проб, 40,5 м	2,8	0,74	-	3,8
Магнетитовые кварциты со щелочными амфиболами, Надрудная толща (пр.10413/б)	6 проб, 39,5 м	2,0	0,55	-	3,6
Гематит-магнетитовые кварциты, Основная рудная залежь (пр. 10414/а)	7 проб, 46,0 м	2,2	0,45	0,11	4,9
Гематит-магнетитовые кварциты, Надрудная толща (пр. 10414/б)	3 пробы, 11,5 м	2,0	0,31		6,5
Железистые кварциты, все разновидности, Основна рудная залежь и Надрудная толща	43 пробы, 300 м	3,3	0,74	~ 0,1	4,5
Малорудные сланце-кварциты, все разновидности, Основная рудная залежь и Надрудная толща	10 проб, 200 м	13,0	1,2	-	11,0
Сланце-кварциты и кварцито-сланцы, все разновидности, Основная рудная залежь и Надрудная толща	9 проб, 70 м	17,5	1,9	-	9,2
Пирит, пирит-пирротиновая жила, карьер (пр. 53-84)	1 проба (штуф)	11,0	2,9	-	3,8
Корпангское месторождение					
Магнетитовые кварциты, железисто-кремнистая формация (пр. 10952)	10 проб, 34,5 м	4,6	0,25	-	18,4
Сланце-кварциты и кварцито-сланцы, железисто-кремнистая формация (пр. 10957)	3 пробы, 2 м	19,6	0,85	-	23,1

Содержание мышьяка и сурьмы в железистых кварцитах Корпангского месторождения 4,6 и 0,25 г/т соответственно; As/Sb = 18,4. При равной концентрации висмута, гематит-магнетитовые кварциты в 2 раза беднее мышьяком и сурьмой по сравнению с их магнетитовой разновидностью: в первых 2,2 г/т мышьяка и 0,42 г/т сурьмы, во вторых – 4,1 и 0,9 г/т. По данным Г.М.Колесова и В.С.Воробьева (ГЕОХИ РАН), содержание сурьмы в тех же пробах железистых кварцитов Костомукшского и Корпангского месторождений варьирует от 0,2 до 0,5 г/т. В составной пробе

бескварцитовых амфибол-магнетитовых сланцев ими же определено 0,7 г/т сурьмы (примерно двукратное увеличение за счет выпадения бедных этим элементом кварцитовых слоев). Еще резче возрастает концентрация мышьяка и сурьмы в железисто-кремнистой формации с увеличением в породах глинозема и особенно – углеродистого вещества: в сланце-кварцитах и кварцито-сланцах содержание мышьяка 17,5 г/т, сурьмы – 1,9 г/т, в углеродистых сланцах до 260 г/т мышьяка и 2,6 г/т сурьмы. В последних иногда визуально наблюдается рассеянная вкрапленность и скопления зерен арсенопирита. Содержание мышьяка и сурьмы в жильном пирите невысокое – 11,0 и 2,9 г/т соответственно (карьер Костомукшского месторождения).

Приимандровский железорудный район, БШ, (Кольский п-ов). По степени метаморфизма породы железисто-кремнистой формации Оленегорской серии Приимандровского района ближе всего соответствуют аналогичным породам Желтореченской структуры Северного Криворожья и Зеленовского участка в Западной полосе аномалий Криворожского района. Но в отличие от последних содержание в них мышьяка и сурьмы оказалось самым низким среди всех анализировавшихся до сих пор объектов (табл. 3.46). Концентрация мышьяка в железистых кварцитах месторождений им. XV-летия Октября и им. проф. Баумана варьирует от 0,08 до 0,26 г/т, сурьмы – $<0,05$ ($\approx 0,03-0,04$) г/т, $As/Sb = 1,6-8,7$. При переходе от железистых кварцитов к малорудным кварцитам и, далее, сланце-кварцитам и кварцито-сланцам концентрация мышьяка и сурьмы последовательно увеличивается до 0,51 и 0,15 г/т соответственно. Симптоматично, что в жильном пирите, секущем железистые кварциты на Кировогорском месторождении, содержится только 0,33 г/т мышьяка и $<0,05$ г/т сурьмы. Очевидно, низкое содержание мышьяка и сурьмы в породах и железистых кварцитах месторождений Приимандровского железорудного района – его региональная особенность. В тех же пробах железистых кварцитов месторождения им. XV-летия Октября, по данным Невского ПГО, содержится 0,08 г/т сурьмы и 0,11 г/т висмута, а ГЕОХИ РАН (аналитики Г.М.Колесов и В.С.Воробьев) – 0,1 г/т сурьмы.

Кроме того, в ГЕОХИ на сурьму были дополнительно проанализированы плейчатые железистые кварциты и массивные гипогенные железные руды Верхнеомолонского месторождения (Омолонский кристаллический массив, Магаданская обл.). Содержание сурьмы в этих разновидностях железных руд соответственно равно 0,21 и 0,24 г/т.

Таким образом, низкое – на уровне кларков и ниже этого уровня – содержание мышьяка, сурьмы и висмута (кларк висмута, по А.П.Виноградову [73] – 0,009 г/т, по-видимому, занижен) в железистых кварцитах железисто-кремнистых формаций позднего архея и раннего протерозоя (см. табл. 3.42-3.46) является их общей особенностью, не зависящей от минерального состава, сложения, абсолютного возраста и предполагаемой

формационной принадлежности (осадочные – вулканогенно-осадочные), состава вмещающих пород, региона и т.д.

Таблица 3.46

Содержание мышьяка, сурьмы и висмута в породах железисто-кремнистой формации Оленегорской серии месторождений им. XV-летия Октября и им. проф. Баумана, Приимандровский железорудный район, БЩ [50]

Объекты	Число проб и мощность опробованного керна	Содержание, г/т			As/Sb
		As	Sb	Bi	
Месторождение им. XV-летия Октября					
Магнетитовые кварциты (пр. 1556)	1 проба, 0,5 м	0,10	<0,05	-	>2,0
Магнетитовые кварциты (пр. 1559)	1 проба, 25 м	0,11	0,04	-	2,8
Магнетитовые кварциты (пр. 1557)	1 проба, 250 м	0,26	0,03	0,11	8,7
Магнетитовые кварциты, все пласты	3 пробы, 275 м	0,25	0,03	~ 0,1	8,3
Малорудные сланце-кварциты, все пласты (пр. 1517, 1519, 1523 и 1529)	4 пробы, 8 м	0,33	0,14	-	2,4
Сланце-кварциты и кварцито-сланцы, все пласты (пр. 1525-1546)	6 проб, 14 м	0,51	0,15	-	3,4
Месторождение им. проф. Баумана					
Магнетитовые кварциты (пр. 130-222)	20 проб, 64,5 м	0,08	<0,05	-	>1,6
Магнетитовые кварциты с дисперсной вкрапленностью сульфидов (пр. 138-194)	8 проб, 13,8 м	0,26	<0,05	-	>5,2
Магнетитовые кварциты, все пласты (пр. 130-222)	28 проб, 78 м	0,11	<0,05	-	>2,2
Малорудные сланце-кварциты, все пласты	13 проб, 24 м	0,13	<0,05	-	>2,6
Пирит, пиритовая жила в железистом кварците (пр. 86-86, Кировогорское месторождение)	1 проба (штуф)	0,33	<0,05	-	>6,6

Исключение из этого правила составляют локальные проявления непромышленных железистых кварцитов с прослоями пирротинсодержащих углеродистых сланцев. Такие кварциты описаны, в частности, в железисто-кремнистых формациях Вяйрюлянкюля на северо-востоке Финляндии [338]. Содержание мышьяка в этих «железистых кварцитах» достигает 26-200 г/т (при содержании углерода 0,26-1,4%, серы 0,1-1,0% и фосфора в расчете на P₂O₅ 0,3-3,5%). Автору не удалось обнаружить признаков явного деструктивного воздействия низко-среднетемпературного метаморфизма на поведение элементов триады как в железистых кварцитах, так и вмещающих их породах (из этого правила выпадают, по-видимому, только углеродистые сланцы в зонах смятия

Костомукшского месторождения, из которых выносятся, в частности, углеродистое вещество, сера и мышьяк; последние переотлагаются с образованием порфиробласт пирита и значительно более редкого арсенопирита в железистых кварцитах Основной рудной залежи). Кварциты, гравелиты и карбонатные породы бедны мышьяком, сурьмой (и висмутом), и, что особенно показательны, содержание этих элементов в железистых кварцитах Криворожского района в среднем ниже, чем в метаморфизованных в такой же степени известняках и доломитах того же района. Напротив, сланцы богаче всеми элементами триады, а в углеродистых сланцах их концентрация достигает максимума. В частности, на Костомукшском месторождении одним из концентраторов мышьяка и, несомненно, сурьмы и висмута служит арсенопирит, спорадически встречающийся в углеродистых сланцах, вмещающих железистые кварциты.

Сказанное в равной степени относится и к таким малоподвижным в процессах метаморфизма элементам, как фосфор, ванадий, торий, редкие земли и др. (см. разделы элементов в железистых кварцитах и в неметаморфизованных оксидно-гидроксидных металлоносных осадках, осадочных железных рудах и различных по составу карбонатных породах, в том числе метаморфизованных в аналогичной степени (табл. 3.47).

Таблица 3.47

Содержание мышьяка, сурьмы и висмута в оксидно-гидроксидных металлоносных осадках, конкрециях и железных рудах экзогенного происхождения, карбонатных породах и карбонатных железных рудах, в железистых кварцитах позднего архея и раннего протерозоя Украинского и Балтийского щитов и Воронежского кристаллического массива [50]

Объекты	Содержание, г/т			
		As	Sb	Bi
Оксидно-гидроксидные металлоносные осадки, конкреции и железные руды экзогенного происхождения (мезозой – современные)	Размах	Следы-2900	0,5-580	Следы-8,0
	Среднее	~ 100-200	~ 10-20	≈ 4,0
Железистые кварциты Криворожского (УЩ), Курского-Белгородского, КМА (ВКМ), Костомукшского и Приимандровского (БЩ) железорудных районов (поздний архей – ранний протерозой)	Размах	0,08-6,3	0,03-0,94	0,05-0,11
	Среднее	1,7	0,34	0,08
Карбонатные породы и карбонатные железные руды: доломиты, известняки, сидериты (ранний протерозой – современные), в том числе метаморфизованные – Криворожская серия, УЩ	Размах	<0,2-20	0,11-0,31	0,05-0,06
	Среднее	≈ 3,0	≥ 0,25	>0,06

Из этого элементно-геохимического сопоставления следует, что железистые кварциты вне зависимости от их минерального состава, стратиграфического положения, предполагаемой формационной принадлежности, абсолютного возраста и т.д. являются геохимическими аналогами карбонатных пород и карбонатных железных руд, и,

следовательно, рудное вещество железистых кварцитов к моменту метаморфизма находилось исключительно в форме железистых (и магнезиально-железистых) карбонатов. Напротив, железистые кварциты в геохимическом отношении не имеют ничего общего с оксидно-гидроксидными металлоносными осадками и железными рудами экзогенного происхождения.

Констатацией данного вывода исчерпываются возможности используемых выше методов на этой ступени реконструкции природы рудного вещества ЖКФРД. Последующая детализация выявленной дометаморфической карбонатной природы рудного вещества (хемогенная, диагенетическая, гидротермально-метасоматическая) описана в разделе 3.4, а необходимая для этого базовая информация по закономерностям распределения мышьяка и сурьмы в породах железисто-кремнистых формаций Украинского и Балтийского щитов и Воронежского кристаллического массива приведена в табл. 3.48.

Таблица 3.48

Распределение As и Sb в породах железисто-кремнистых формаций
УЩ, БЩ и ВКМ в зависимости от их состава и сложения [50]

Железорудный район, месторождение, анализируемые элементы	Породы железисто-кремнистых формаций		
	Сланце-кварциты и кварцито-сланцы	Малорудные сланце-кварциты	Железистые кварциты
Криворожский As, г/т Sb, г/т	1,94 0,35	Нет данных Нет данных	1,4 0,22
Курская магнитная аномалия, Стойленское As, г/т Sb, г/т	5,1 1,3	Нет данных Нет данных	1,8 0,43
Костомукшский, Костомукшское As, г/т Sb, г/т	17,5 1,9	13,0 1,2	3,3 0,74
Костомукшский, Корпанги As, г/т Sb, г/т	19,6 0,85	Нет данных Нет данных	4,6 0,25
Приимандровский, им. XV-летия Октября As, г/т Sb, г/т	0,51 0,15	0,33 0,14	0,25 0,03
Приимандровский, им. проф. Баумана As, г/т Sb, г/т	Нет данных Нет данных	0,13 < 0,05	0,11 < 0,05
Сложение	Грубослоистое	Среднеслоистое	Тонкослоистое

Индикаторная роль фосфора, бора и фтора

Из этой триады элементов фосфор и бор являются характерными примесями оксидно-гидроксидных железных руд и осадков экзогенного происхождения. Напротив, карбонатные породы и карбонатные железные руды, как правило, бедны этими

элементами. Поскольку эти различия носят контрастный и устойчивый характер, логично использовать закономерности распределения данных элементов в породах железисто-кремнистых формаций раннего докембрия в целях индикации природы их рудного вещества, тем более, что в центре дискуссии находятся именно эти формы (оксидно-гидроксидная и карбонатная). О фторе в данном отношении известно немного.

Связь перечисленных анионообразующих элементов с оксидно-гидроксидными железными рудами – следствие двух основных процессов: адсорбции и образования труднорастворимых соединений с Fe^{3+} . Краткая характеристика условий адсорбции фосфора, бора и фтора по литературным данным приведена ниже.

Фосфор. Среди элементов-примесей по степени их концентрации в экзогенных оксидно-гидроксидных рудах фосфор занимает одно из первых мест. Как показывают экспериментальные исследования [375], сорбционная емкость свежеосажденного гидроксида железа ниже изоэлектрической точки 8,5 достигает 0,3 моля PO_4 /моль Fe_2O_3 (5% своей массы в форме фосфата). Близкое значение $\sim 8\%$ фосфат-иона приводит Р.Бернер для гидратированных оксидов железа вулканогенного происхождения в морских осадках [258]. Сорбция гидроксидов железа уменьшается с потерей воды, однако полностью не исчезает даже после прокаливания при $1000^{\circ}C$ ($H_2O/Fe_2O_3 = 0$), рис. 3.32. Сорбированный фосфат-ион прочно удерживается на гидроксиде в умеренно кислой-нейтральной среде (растворимость $FePO_4$ минимальна при $pH = 5,5$), но легко элюируется в растворах с $pH > 11$ (рис. 3.33). Важно подчеркнуть, что фосфат-ионы также активно сорбируются поверхностью гематита (рис. 3.34). Процесс носит характер специфической сорбции, в котором фосфат-ионы обмениваются с гидроксильными или H_2O -группами поверхностного слоя этого минерала [265].

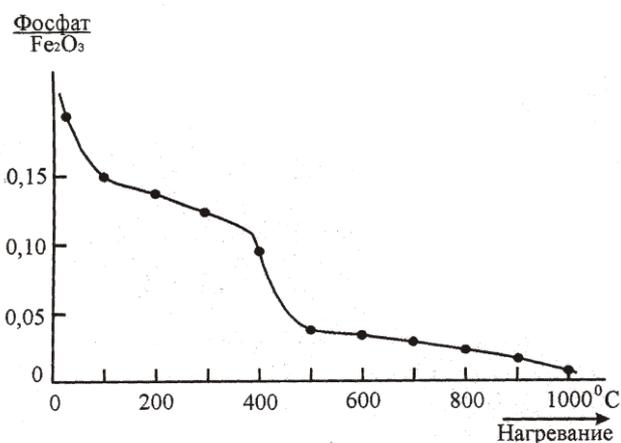


Рис. 3.32. Влияние нагревания на насыщение фосфат-ионами аморфного гидроксида железа [375]

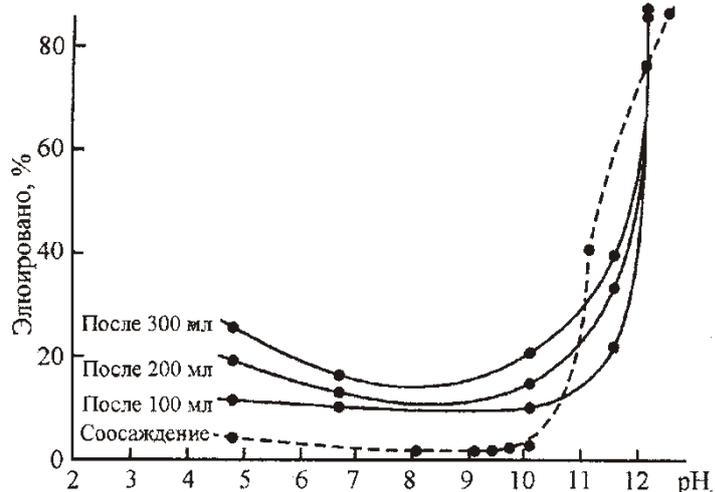


Рис. 3.33. Зависимость элюирования фосфат-ионов от pH раствора [375]

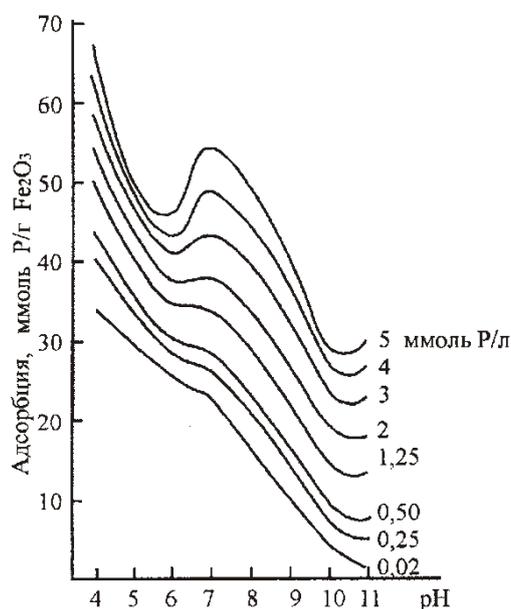


Рис. 3.34. Адсорбция фосфора на гематите: влияние pH при различных концентрациях фосфата [265]

Бор. Этот элемент также активно захватывается гидроксидом железа, но в отличие от фосфора его максимальная сорбция происходит в слабощелочной области при pH = 8-9; выше указанного значения сорбция бора резко падает в связи с конкурирующим влиянием ионов гидроксила [153, 154, 158, 175 и др.]. В субнейтральной и слабощелочной среде она уменьшается в присутствии анионов SO_4^{2-} , но увеличивается в присутствии хлоридов кальция, бария и магния, а также с повышением температуры. Последнее объясняют образованием труднорастворимых боратов соответствующих металлов [176] или дополнительным соосаждением с гидроксидом магния.

В целом максимальная сорбция фосфора и бора гидроксидами железа перекрывает практически всю область реальных вариаций pH природных систем (4,5-9,5),

следовательно, если кислотнo-щелoчные свойства воды в бассейнах седиментации прошлого отличались от современных в ту или иную сторону, это не должно препятствовать их выявлению элементно-геохимическими методами.

Фтор. В отличие от фосфора и бора сорбция фтора оксидами-гидроксидами железа изучена значительно слабее. Известно только, что изотерма сорбции фтора отклоняется от кривой Лэнгмюра и что он обратимо сорбируется на гетите из раствора при $pH = 4,5$ в $0,01M NaCl$ [319].

Результаты приведенных экспериментальных исследований подтверждаются данными по природным системам. В дополнение к ним, а также с целью последующей реконструкции вещественной природы железисто-кремнистых формаций автором были изучены закономерности распределения фосфора, бора и фтора в окисно-гидроксидных металлоносных океанических осадках и железных рудах экзогенного происхождения ряда месторождений России, Украины (и Нигерии), карбонатных породах, включая их железистые разновидности, а также в породах железорудных серий докембрия Криворожского, Костомукшского, Приимандровского, КМА и Южно-Омолонского железорудных районов [54, 55]. Методы опробования описаны выше. Определение всей триады элементов проводилось Е.Н.Савиновой (ГЕОХИ РАН) прямым спектральным методом на плазмотроне (источник света) в сочетании со спектрографом СТЭ-1 [182]. Предел обнаружения (3σ -критерий) фосфора 25, бора 2,5 и фтора 25 г/т. Коэффициент вариации единичного определения 5-10%.

Окисно-гидроксидные марганцево-железные осадки, конкреции и железные руды экзогенного происхождения. Результаты выполненных анализов и литературные данные по содержанию фосфора, бора и фтора в перечисленных объектах сведены в табл. 3.49. Данные таблицы показывают, что из этой триады элементов наиболее тесную связь с окисно-гидроксидными марганцево-железными осадками, морскими и пресноводными конкрециями и экзогенными железными рудами обнаруживает фосфор. Содержание последнего в образцах, за единичными исключениями, выше кларка (960 г/т [73]), причем в большинстве случаев на уровне пяти кларков и выше – 400-30000 г/т при среднем содержании 5000-7000 г/т. К выводу о тесной связи фосфора с окисно-гидроксидными осадочными железными рудами исследователи пришли еще в позапрошлом веке, и различным аспектам этой проблемы посвящено большое количество работ [9, 204, 232, дополнены детальными исследованиями океанических металлоносных осадков и конкреций [135, 258, 269, 270, 346 и др.]. В частности, на высокую степень корреляции фосфора и железа в океанических марганцево-железных конкрециях обращают внимание

С.Калверт и Н.Прайс [270]. Кроме того, ими показано, что абсолютное содержание фосфора и величина отношения P/Fe в мелководных конкрециях, как правило, значительно выше, чем в конкрециях, формирующихся в глубоководных условиях.

Данных о сколько-нибудь существенном выносе фосфора в процессах диагенеза и метаморфизма оксидно-гидроксидных экзогенных железных руд не обнаружено. В частности, содержание фосфора в магнетитовых разновидностях руд этого типа, образование которых связывают именно с диагенезом и метаморфизмом [362 и др.], такое же, как и в безмагнетитовых рудах (см. табл. 3.49). Симптоматично, что на Малкинском железорудном месторождении (Сев. Кавказ) образование бобовых руд за счет перемива остаточных руд сопровождалось двух-трехкратным выносом фосфора при одновременном привносе бора и фтора (см. табл. 3.49). В.М.Григорьев [103], пишет о том, что отечественные месторождения – Малкинское и Керченское – для иллюстрации концентрации фосфора в осадочных оксидно-гидроксидных железных рудах выбраны И.Бергманом и Е.Савиновой [54] неудачно, так как на Малкинском месторождении руды не осадочные, а латеритные, а на Керченском не осадочные, а вулканогенно-осадочные. Здесь очевидное недоразумение. Во-первых, важен не конкретный генезис руд, а оксидно-гидроксидная форма нахождения железа в экзогенных рудах. Во-вторых, на Малкинском месторождении, наряду с латеритными рудами, широко распространены озерно-морские бобовые руды, и в табл. 3.49 акцент сделан именно на бобовых рудах, а данные по латеритным рудам приведены для того, чтобы проиллюстрировать поведение фосфора и бора в процессе перемива латеритных руд с их трансформацией в осадочные бобовые руды. В-третьих, нет доказательств участия вулканизма в образовании оолитовых руд Керченских месторождений: желаемое и действительное – категории разного достоинства. По сравнению с фосфором содержание бора в оксидно-гидроксидных марганцево-железных осадках, конкрециях и экзогенных железных рудах примерно на два порядка ниже: <10-400 (до 600) г/т при среднем содержании ~ 50-70 г/т. Вероятно, это обусловлено более слабой связью бора с гидроксидами железа, его менее полной адсорбцией и значительно меньшим кларком – 12 г/т [73]. Влияние концентрации ионов в растворе на масштабы сорбции подтверждается ураганным содержанием бора в гидрогетитах, образующихся в коре выветривания эндогенных боратов – до 15000 г/т [4].

Поведение бора в процессах диагенеза и метаморфизма оксидно-гидроксидных железных руд экзогенного происхождения изучено крайне слабо. Г.Хардер предполагает, что эти процессы, сопровождающиеся перекристаллизацией и новообразованиями, приводят к значительному выносу этого элемента из железных руд [238]. Сказанное упомянутый автор иллюстрирует сопоставлением содержания бора в металлоносных

Таблица 3.49

Содержание фосфора, бора и фтора в оксидно-гидроксидных металлоносных осадках, конкрециях и экзогенных железных рудах

Конкреции, осадки, железные руды: местоположение, № пробы	Число анализов	Содержание, г/г			Ссылки
		P	B	F	
1	2	3	4	5	6
Марганцево-железные конкреции и другие рудные образования, Мировой океан		2244			135
То же, Тихий океан			277		То же
Марганцево-железные конкреции и осадки, мелководноморские фации		9100			«
То же, озерные фации		1500			«
Марганцево-железный ил, ст. 0574-01, Перуанская котловина, депрессия Бауэра	1	4400	70	1200	Данные автора
То же, ст. 0578-02	1	5900	90	1800	То же
То же, ст. 0602-02	1	1800	70	1000	«
Современные марганцево-железные конкреции и осадки Балтийского, Белого и Черного морей	9	13700 (3900- -29800)			9
Современные гидроксидные железные осадки в областях подводного вулканизма, Санторин, Греция	3		330 (300- -400)		238
Табачная оолитовая руда (MZ), 10870, Эльтиген-Оргельское месторождение, Крым	1	5500	<10	~ 100	Данные автора
То же, 10871	1	4800	<10	<100	То же
Коричневая оолитовая руда, 10872, там же	1	3600	<10	~ 100	«
Икрная оолитовая руда, 10873, там же	1	3200	<10	200	«
То же, 10874	1	3100	10	300	«
Гидрогетит-гидрогематитовая бобовая руда (MZ), 10875, Малкинское месторождение, Сев.Кавказ	1	500	290	200	«
То же, № 10876	1	470	310	200	«
Бедная гидрогетит-гидрогематитовая руда с серпентинитовым цементом, 10877, там же	1	480	100	<100	«
Остаточная гидрогетит-гидрогематитовая руда, 10878, там же	1	1200	54	100	«
Латеритовая руда (MZ), 10883, месторождение Акбаджа, Нигерия	1	3900	<10	200	«
Магнетит-оолитовая руда (MZ), 10884, там же	1	7000	<10	100	«
Лимонитовая руда месторождения Текай, префектура Акита, Япония (генетически руды связывают с поствулканическими процессами четвертичного вулканизма)		15100			196
Оолитовые лимонитовые (гетитовые) руды Франции, Германии, Люксембурга. Англии и США (шт.Висконсин) преимущественно мезозойского возраста (кроме США – ордовик)	18	8700 (3400- -16300)			328
Осадочные, существенно оолитового строения гематитовые руды Германии, Англии, Норвегии, Канады и США палеозойского и мезозойского возраста (близкие текстурные и генетические аналоги оолитовых лимонитовых руд фанерозоя Зап.Европы)	18	4600 (400- -10300)			То же

1	2	3	4	5	6
Осадочные, нередко оолитового строения существенно магнетитовые руды Франции, Швейцарии и Англии палеозойского и мезозойского возраста (локальные проявления среди оолитовых руд фанерозоя Зап.Европы)	8	11070 (5000- -27700)			То же
Оолитовые руды киммерийского возраста Керченского п-ва, рудник Новокарантинный	16	11200 (8400- -15000)			9
Современные озерные железные руды Карелии	10	7500 (1100- -16600)			То же
Современные болотные железные руды Карелии и Подмосковного бассейна	9	15700 (2500- -31800)			«
Болотные железные руды месторождений Финляндии	14		29 (20-40)		341
Пресноводная порошковая железная руда, оз.Раутярви, Иломанц (Финляндия)	1		~ 3		238
Пресноводная картофельная железная руда, Цуккинварта у Томпери, оз. Онкивеси, к северу от г.Куопио (Финляндия)	1		5		То же
Пресноводная (?) бобовая железная руда, Бахарья (Египет)	1		80		«
Оолитовая лимонитовая руда (минетта) мезозойского возраста, Люксембург	1		100		341
Осадочная гематитовая руда девонского возраста, рудник Кенигсцуг, Эйбах Дилленбург (Германия)	1		45		238
Ооиды из морских гематит-гетитовых руд, Зальцгиттер (Германия)	1		200		То же
Осадочная гематитовая руда девонского возраста, рудник Констанца, Лангенбах Дилленбург (Германия)	1		18		«
Оолитовая гематит-гетитовая руда мелового возраста (нижний готерив), разрез Георг, пласт 4-5, Зальцгиттер (Германия)	1		145		238
Осадочная гематитовая руда из отложений Лейаса, Маркольдендорф (Германия)	1		47		То же
То же (с шамозитом 15%), Дегерёде у Эхте (Германия)	1		100		«
Осадочная гетитовая руда из отложений Лейаса, Маркольдендорф (Германия)	1		20		«
То же, Гельтенсен у Геттингена (Германия)	1		25		«

осадках подводного вулкана Санторин (300-400 г/т) с девонскими гематитовыми рудами, в которых содержание бора опускается до 18 г/т, с меловыми оолитовыми рудами Зальцгиттера (200 г/т) и гематитовыми рудами лейаса (47 г/т). В то же время в анализировавшихся нами мезозойских бобовых рудах Малкинского месторождения с

высоким содержанием гематита уровень концентрации бора практически такой же, как и в металлоносных осадках подводного вулкана Санторин: соответственно 290-310 г/т и 300-400 г/т бора (см. табл. 3.49). Все это свидетельствует о том, что поведение бора в процессах диагенеза и метаморфизма экзогенных железных руд требует более тщательного и корректного изучения.

Данные по фтору в экзогенных железных рудах пока все еще очень малочисленны. По распространенности этот элемент лишь немногим уступает фосфору – 660 и 960 г/т соответственно, тогда как его содержание в анализировавшихся оксидно-гидроксидных железных рудах экзогенного происхождения на порядок-полтора порядка ниже (по сравнению с содержанием фосфора) – 100-300 г/т при среднем значении ~ 150 г/т, и только в марганцево-железных металлоносных осадках ВТП (Перуанская котловина, депрессия Бауэра) выше кларка – 1000-1800 г/т.

Таким образом, можно прийти к следующим общим выводам: оксидно-гидроксидные марганцево-железные осадки и конкреции и железные руды экзогенного происхождения характеризуются резко повышенным относительно кларка содержанием фосфора или бора, или обоих элементов одновременно. Напротив, содержание фтора в экзогенных железных рудах, как правило, низкое – значительно ниже кларка, что потенциально снижает индикаторные возможности этого элемента в решении поставленных задач.

Карбонатные породы и карбонатные железные руды. В дополнение к имеющимся литературным данным автором было выполнено ряд определений фосфора, бора и фтора в метаморфизованных известняках, доломитах и железистых карбонатах Криворожской серии раннепротерозойского возраста (табл. 3.50), которые по абсолютному возрасту, условиям образования, характеру и степени метаморфизма наиболее близки к железистым кварцитам вообще и железистым кварцитам раннего протерозоя в особенности.

Результаты анализов показывают, что содержание всех элементов триады в карбонатных породах и карбонатных железных рудах, как правило, ниже кларка и только в отдельных случаях повышается до уровня кларка или даже превышает этот уровень (см. табл. 3.50).

Как подчеркивают исследователи, содержание бора и фтора в карбонатах определяется практически исключительно характером и количеством примесного материала. Так, например, по Г.Хардеру [238], содержание бора в неметаморфизованных известняках зависит от доли присутствующего в них глинистого материала – главным образом иллитов. Кроме того, исследованиями нерастворимого остатка карбонатных пород установлено, что иллиты доломитов в большинстве случаев содержат бора значительно

больше (около 300 г/т), чем иллиты известняков (около 200 г/т). В метаморфизованных карбонатных породах основными концентраторами бора становятся слоистые силикаты, из которых наиболее высоким содержанием бора характеризуются парагонит и мусковит.

Таблица 3.50

Содержание фосфора, бора и фтора в неметаморфизованных и метаморфизованных карбонатных породах (известняках, доломитах и железистых карбонатах)

Карбонатные породы, № образца, местоположение	Число анализов	Содержание, г/т			Ссылки
		P	B	F	
1	2	3	4	5	6
Карбонатные породы Руской платформы	289	300			179
Метаморфизованные известняки (и доломиты) верхних свит Криворожской серии		400 (90-1740)			89
То же, 32 пробы (1220 м опробованного керна)	1	460	25		54
Метаморфизованные известняки, то же, 1 проба (18 м опробованного керна)	1	<100	18		То же
Метаморфизованные доломиты, то же, 2 пробы (92 м опробованного керна)	1	500	15		«
Метаморфизованные известняки (и доломиты), то же, 9 проб (270 м опробованного керна)	1	330	10		«
Метаморфизованные сидероплезиты средней свиты Криворожской серии, месторождения Б.Глееватка, штуф, 10885	1	580	<10	<100	«
Метаморфизованные сидериты (магнезиальные) средней свиты Криворожской серии, месторождение Новокриворожское, штуф, 10886	1	1100	<10	~ 100	«
То же, штуф 10911	1	680	<10	<100	«
То же, штуф 10912	1	1000	<10	150	«
То же, штуф 10910	1	460	<10	<100	Данные автора
То же, штуф 44-80	1	1920	<10		«
То же, б/н	4	1140* (830-2390)			«
Сидероплезитовые прожилки, секущие кварцито-сланцы средней свиты Криворожской серии, то же	3	~ 110* (<50-210)			«
Метаморфизованные сидероплезиты, то же, штуф, 50-80	1	440			«
Метаморфизованные сидероплезиты с примесью кварца, магнетита и хлорита, то же	4	100* (61-170)			«
Известняки, Земная кора			20		238
Мраморизованные известняки Урала			6,6		140
Известняки, Швейцарские Альпы			13 (3-31)		314
Известняки Пенсильванской формации, шт.Иллинойс, США	90		18 (1-200)		355

1	2	3	4	5	6
Сидеритовая руда в отложениях мелового возраста, Ауэрбах, Верхний Пфальц, Германия (в отдельных пробах с примесью углистого вещества, шамозита, окаменелостей)	5		35 (19-55)		238
Известняки, среднее содержание				560	114
Доломиты, среднее содержание				780	То же
Мел, среднее содержание				440	«
Среднее содержание в карбонатных породах фанерозоя платформ – Русской, Скифской, а также Средней Азии, Казахстана и Европы				390 (290-600)	178
Среднее содержание фтора в карбонатных породах фанерозоя геосинклиналей – Кавказ и Предкавказье, Казахстан, Средняя Азия, Зап.Европа, Япония и Д.Восток				240 (110-580)	То же
Среднее содержание в карбонатных породах метаморфических толщ архея-палеозоя:Русская и Сибирская платформы, Канадский щит, Кавказ, Казахстан, Памир, Япония и Д.Восток				820 (170-1120)	«
Карбонаты в фундаменте Русской платформы: Балтийский щит, архей				50 (50-50)	«
То же, протерозой				310 (200-410)	«
То же, Украинский щит, архей				200	«
То же, протерозой				110 (80-140)	«

*Данные химического анализа, ВИМС, аналитики В.В.Столярова и В.Г.Косарева

Аналогичные данные получены и для фтора в карбонатных породах. В частности, по Э.Я.Жовинскому [114], содержание фтора в карбонатных породах находится в обратной корреляционной связи со степенью карбонатности, «чистоты» пород. Увеличение в них примеси глинистых минералов будет способствовать увеличению общего содержания фтора в породе, причем максимальная концентрация фтора приходится на ассоциацию монтмориллонита с гидрослюдами – до 4000 г/т.

Метаморфизованные карбонаты Криворожской серии наряду с общими для карбонатов чертами имеют и свои особенности. С геохимической точки зрения они образуют две обособленные группы: 1) известняки и доломиты, 2) сидероплезиты и сидериты (см. табл. 3.50). Первые характеризуются обычным для этих пород содержанием фосфора (430 г/т) и бора (22 г/т), вторые – значительно более высоким содержанием фосфора (в сидеритах 1190 г/т, среднее по восьми штуфным пробам) и, напротив, резко пониженным содержанием бора (во всех случаях <10 г/т). Кроме того, железистые

карбонаты отличаются крайне низким содержанием фтора – <100-150 г/т при среднем значении <100 г/т.

Выявленные закономерности распределения бора (и фтора) и в этом случае определяются, несомненно, количеством примесного материала, о чем можно, в частности, судить по содержанию калия: в известняках и доломитах – 1,03% К (32 пробы, 1220 м опробованного керна скважин), тогда как в железистых карбонатах оно значительно ниже – фосфор: его содержание в карбонатном веществе коррелируется не с количеством примесного материала, а с содержанием железа. Причина выявленной корреляции недостаточно ясна, но, вероятнее всего, она обусловлена сближенностью фациальных условий отложения фосфора и железистых карбонатов. Об этом же свидетельствует и присутствие апатитовых слоев в составе железистых кварцитов формаций Вайрюлянкюля на севере Финляндии [338]. Несмотря на это степень концентрации фосфора в железистых карбонатах раннего докембрия остается низкой – ниже кларка, и только в их наиболее железистых разновидностях

п

р

е

Таким образом, общей особенностью карбонатов в целом, и железистых карбонатов раннего докембрия, в частности, является устойчивое низкое содержание в них фосфора, бора и фтора (см. табл. 3.50). Напротив, окисно-гидроксидные железные руды экзогенного происхождения, как было показано выше, содержат фосфора и бора на порядок-порядок больше (см. табл. 3.49). Это контрастное различие должно обладать инерцией к процессам метаморфизма, и в силу этого его целесообразно использовать для разбраковки природы рудного вещества ЖКФРД.

В отличие от фосфора и бора фтор не образует контрастного перепада содержания между карбонатами и окисно-гидроксидными железными рудами экзогенного происхождения: в первых <100-150 г/т при среднем содержании <100 г/т, во вторых – возможности фтора должны уже только по этой причине существенно уступать индикаторным возможностям бора и, особенно, фосфора.

у *Железисто-кремнистые формации раннего докембрия.* Рассмотрим закономерности распределения фосфора, бора и фтора в породах железисто-кремнистых формаций от раннего протерозоя к позднему архею по отдельным железорудным районам.

в *Криворожский железорудный район.* В этом районе фосфор, бор и фтор были определены в породах фундамента и четырех разрезов Криворожской серии от рудника Ингулец на юге до рудника Желтая река на севере и в одном разрезе на Зеленовском участке в Западной полосе магнитных аномалий (табл. 3.51).

с

182

м

т

Таблица 3.51

Содержание фосфора, бора (и фтора) в породах фундамента и Криворожской серии, Криворожский железорудный район [54]

Породы, геологическая привязка, № пробы	Число проб, опробование	Содержание, г/т		
		P	B	F
1	2	3	4	5
1. Фундамент, AR				
Саксаганские плагиограниты, карьеры Октябрьский и др.	3 пробы, штуфы	330 (300-340)	10	
Амфиболиты, уч. Скелеватский-магнетитовый, 10051 (5768- 5770)	3 пробы, керн 185 м	500		160
Окварцованные, карбонатизированные и хлоритизированные амфиболиты, уч. Скелеватский-магнетитовый	1 проба, керн 79 м	430	<10	
Метаморфизованная кора выветривания амфиболитов, уч. Скелеватский-магнетитовый	1 проба, керн 24 м	680	45	
2. Криворожская серия, PR ₁				
2а. Нижняя свита, скв. 6830, 8012, 10453 и др.				
Полимиктовые конгломераты	1 проба, керн 15 м	540	22	
Олигомиктовые кварцевые конгломераты, 5758, 5763, 5764	3 пробы, керн 55 м	<100	~ 15 (<10-20)	
Кварцевые гравелиты, 10062	6 проб, керн 100 м	380	<10	
Слюдисто-кварцевые гравелиты, 10063	2 пробы, керн 11,5 м	100	15	
Кварцевые гравелиты со слюдисто-сульфидным цементом, 5740	1 проба, керн 5 м	220	46	
Кварцито-песчаники, 10067	5 проб, керн 63 м	<100	12	
Песчаники с карбонатным цементом, 5994	1 проба, керн 10 м	380	28	
Кварциты, 10066	6 проб, керн 66 м	200	<10	<100
То же, 5339	1 проба, керн 18 м	100	43	
Диопсидовые кварциты, 5012	1 проба, керн 9 м	<100	17	
Куммингтонит-биотит-гранатовые кварциты, 5013	1 проба, керн 10 м	100	41	
Слюдистые кварциты, 10070: 5333 и 5335/б	2 пробы, керн 1,8 м	<100	48	
То же, 10069	2 пробы, керн 18 м	100	17	
Слюдистые кварцито-песчаники, 10065	4 пробы, керн 84,5 м	280	21	
То же, 5335/а	1 проба, керн 1,5 м	~ 100	36	
Кварцево-слюдистые сланцы, 10064	3 пробы, керн 25 м	200	37	
Кварцево-слюдистый сланец, 5762	1 проба, керн 2,5 м	450	47	

1	2	3	4	5
То же, 5739	1 проба, керн 9 м	100	47	
Филлиты, 5741/1	1 проба, керн 23 м	200	26	
Филлиты, 10061	7 проб, керн 185 м	220	45	
Кварц-биотитовые сланцы, 10068	3 пробы, керн 8 м	680	90	
Кварц-мусковитовые сланцы, 10071	2 пробы, керн 11 м	200	70	
Кварц-куммингтонит-гранат-диопсидовый сланец, 5016	1 проба, керн 12 м	~ 100	100	
Гнейс (уч.Зеленовский), 5403	1 проба, керн 22 м	600	<10	<100
Тальковые сланцы, 10056	5 проб, керн 167 м	280	28	
Актинолитово-тальковые сланцы, 10053	3 пробы, керн 41 м	250	14	<100
Карбонато-хлорито-тальковые сланцы, 5752	1 проба, керн 72 м	200	<10	
2б. Средняя свита, К ₂ : скв. 8012, 9224, 9808, 10000, 10933 и др.				
Алюмосиликатные сланцы, 10055	5 проб, керн 47 м	370	180	
Углеродистые сланцы	7 проб, керн 110 м	610	67	
Магнезиально-железистые кварцито- сланцы, 10057	21 проба, керн 595 м	660	~ 10	
Послойные железистые карбонаты (сидероплезит, сидерит)	8 проб, штуфы	840 (61-2390)	<10	
Прожилково-секущие железистые карбонаты (сидероплезитовые)	3 пробы, штуфы	~ 110	<10	
Малорудные сланце-кварциты, 10054	14 проб. керн м	720	<10	
Окисленные железистые кварциты, 10059	5 проб, керн 230 м	760	<10	<100
Рудник Ингулец				
Железистые кварциты, К ₂ ^{4,5 ж (?)}	2 пробы, керн 98 м	735 (620-950)	<10	
Уч.Скелеватский-магнетитовый				
Железистые кварциты, К ₂ ^{4ж}	7 проб, керн 314 м	780 (680-1000)	<10	
То же, К ₂ ^{2ж}	5 проб, керн 140 м	950 (700-1100)	<10	
То же, К ₂ ^{1ж}	1 проба, керн 16 м	760	<10	
Рудник им. Фрунзе				
Железистые кварциты, К ₂ ^{7ж}	2 пробы, керн 106 м	575 (540-600)	<10	
Железистые кварциты, К ₂ ^{6ж}	2 пробы, керн 96 м	660 (520-760)	<10	
То же, К ₂ ^{5ж}	3 пробы, керн 42 м	850 (640- 1100)	<10	

То же, К ₂ ^{2ж}	58 проб, штуфы	1000 (600-1600)	<10	<100
То же, К ₂ ^{0ж(?)}	2 пробы, керн 41 м	880 (860-940)	<10	
Рудник Желтая река				
Железистые кварциты, К ₂ ^ж	6 проб, керн 114 м	850 (700-1000)	<10	
Уч. Зеленовский				
Железистые кварциты, К ₂ ^ж	1 проба, керн 16 м	830	<10	
2в. Верхние свиты Криворожской серии, скв. 6600, 6017, 8123, 9027 и др.				
Малорудные сланце-кварциты, 10073	3 пробы, керн 30 м	620	<10	
Конгломераты, 10060	11 проб, керн 405 м	350	15	
Песчаники, 10074	5 проб, керн 185 м	300	<10	
Кварциты, 10076	12 проб, керн 280 м	100	<10	
Алюмлсиликатные сланцы, 10077	14 проб, керн 480 м	600	58	
Малоуглеродистые сланцы, 10075	5 проб, керн 115 м	1100	400	
Углеродистые сланцы, 10050	14 проб, керн 415 м	500	90	
Гнейсы, 10078	8 проб, керн 360 м	850	10	
То же, 5416	1 проба, керн 20 м	620	21	
Карбонатные сланцы, 10081	16 проб, керн 580 м	700	22	
То же, 10083	8 проб, керн 235 м	800	28	
Слюдисто-карбонатная порода, 10082	13 проб, керн 320 м	780	38	
Малоуглеродистые известняки (и доломиты), 10080	9 проб, керн 270 м	330	10	
Кварц-карбонатные породы, 10079	2 пробы, керн 26 м	850	<10	
То же, 5818	1 проба, керн 40 м	350	35	
Метаморфизованные доломиты, 10072	2 пробы, керн 90 м	500	15	
Метаморфизованные известняки, 5863	1 проба, керн 18,5 м	<100	18	
Карбонатно-тальковые сланцы, 5202	1 проба, керн 12 м	720	~ 10	
Актинолит-тальк-карбонатная порода, 5797	1 проба, керн 4 м	540	21	
Метаморфизованные известняки (и доломиты), 10384	32 пробы, керн 1220 м	460	25	

Бор. Характерная геохимическая особенность пород Криворожской серии – аномально низкое содержание бора в железистых кварцитах вне зависимости от их минерального состава, стратиграфического положения, степени метаморфизма и т.п. – во всех случаях <10 г/т. Симптоматично, что полученные значения ниже, чем в известняках и доломитах верхних свит этой серии, метаморфизованных в такой же степени – 10-25 г/т, и оказывается в области концентраций бора, установленной для железистых карбонатов той же серии – <10 г/т. Эти данные получили подтверждение в более поздней работе М.Траскотт и Д.Шоу по железистым кварцитам района оз.Верхнего, США [378]. В частности, содержание бора в магнетитовых слоях железистых кварцитов оказалось равным <2 г/т, в кварцитовых слоях в основном <6 г/т (0,3-14,1 г/т). Из этого следует, что содержание бора в железистых кварцитах оз.Верхнего должно быть менее 5 г/т. Кроме того, крайне низкое содержание бора в железистых кварцитах оз.Верхнего отмечалось В.Гольдшмидтом и К.Петерсом [98]. В противоречии с приведенными данными находятся результаты определения бора (и не только бора!) в железистых кварцитах железисто-кремнистых формаций докембрия Канады, опубликованные Г.Гроссом и К.Маклеодом [308]. По их данным среднее содержание бора в железистых кварцитах оксидной фации формаций типа Супериор (оз.Верхнего) составляет 240 г/т (только оцифрованные значения выше чувствительности метода, менее 50% проб). Столь высокое содержание бора в железистых кварцитах вызывает удивление и у американских коллег – М.Траскотт и Д.Шоу [378]. Последние, в частности, считают, что аномальные значения Г.Гросса и К.Маклеода являются следствием или неучтенных помех в спектральном анализе от наложения линий железа на аналитические линии бора, или присутствием каких-либо борсодержащих минералов. Однако, если во внимание принять, что завышенным оказалось не только содержание бора, но и других элементов, ошибки скорее всего следует искать или в сфере эталонов, или в коэффициентах пересчета результатов анализов.

Распределение бора в породах трансгрессивного и регрессивного этапов осадконакопления Криворожской серии приведено в табл. 3.52. Из приведенного распределения следует, что максимальное содержание бора приходится на область отложения пелитового и углеродистого вещества – 90-400 г/т. Это в свою очередь свидетельствует об отсутствии дефицита бора в бассейнах седиментации раннего протерозоя. Среднее содержание бора в породах Криворожской серии около 29 г/т (за вычетом безрудных, малорудных и железистых кварцитов – 35 г/т (см. табл. 3.51).

Фтор. Этот элемент определялся только в железистых карбонатах (см. выше) и в железистых кварцитах. В обоих случаях содержание фтора <100 -150 г/т при среднем значении <100 г/т. По данным В.А.Стульчикова и др. [208], содержание фтора в

железистых кварцитах Верховцевской синклинали (УЩ) 0-100 г/т при среднем значении 30 г/т (8 проб).

Таблица 3.52

Распределение фосфора и бора в породах трансгрессивного и регрессивного этапов осадконакопления Криворожской серии, К

Трансгрессивный этап, К ₁ + К ₂			Породы	Регрессивный этап, К ₃		
Число проб, опробование	Бор, г/т	Фосфор, г/т		Фосфор, г/т	Бор, г/т	Число проб, опробование
37 проб, керн 1090 м	<10	800	Железистые кварциты			
			Метаморфизованные известняки и доломиты	430	22	44 пробы, керн 1600 м
21 проба, керн 595 м	10	660	Магнезиально-железистые кварцито-сланцы			
			Слюдисто-карбонатные сланцы	740	28	37 проб, керн 1130 м
			Углеродистые сланцы	500	90	14 проб, керн 415 м
7 проб, 110 м	67	610	Углеродсодержащие сланцы	1100	400	5 проб, 115 м
5 проб, керн 47 м	180	370	Алюмосиликатные сланцы (сланцы, слюдяные с гранатом, филлиты)	600	58	14 проб, керн 480 м
27 проб, керн 380 м	41	230				
14 проб, керн 200 м	17	180	Метапесчаники	160	10	17 проб, керн 460 м
12 проб, керн 170 м	11	260	Метаморфизованные гравелиты и конгломераты	350	15	11 проб, керн 405 м

Фосфор. На фосфор было проанализировано около 100 проб железистых кварцитов, охватывающих все рудные горизонты в пяти разрезах (1090 м опробованного керна скважин) и кроме того – две серии штучных проб (по 29 проб каждая) гематит-магнетитовых и сидероплезит-магнетитовых кварцитов 2-го железистого горизонта, отобранных в карьере месторождения Б.Глееватка (см. табл. 3.51). Средневзвешенное содержание фосфора в железистых кварцитах Криворожской серии по керновым пробам составило 800 г/т, среднестатистическое – 820 г/т (N = 35, S = 150 г/т, V = 0,18, закон распределения нормальный). Погоризонтное распределение фосфора в железистых кварцитах двух наиболее представительных разрезов Центрального Криворожья – Скелеватского-магнетитового и рудника им. Фрунзе – приведено в табл. 3.53.

Таблица 3.53

Погоризонтное распределение фосфора в железистых кварцитах средней свиты (= железисто-кремнистой формации) Криворожской серии, К₂

Уч. Скелеватский-магнетитовый				Рудник им. Фрунзе				
Опробование: керн, м	№ пробы	содержание фосфора, г/т		Горизонты средней свиты	содержание фосфора, г/т		№№ проб	Опробование: керн, м
			среднее		среднее			
				К ₂ ^{7ж}	570	600	5480	59
						540	5482	47
				К ₂ ^{6ж}	650	520	5490	43
						760	5492	53
				К ₂ ^{5ж}	850	1100	5950	12
						910	5951	12
						640	5952	18
67	5780	680	770	К ₂ ^{4ж}	860	860	5874	11
112	5781	720						
32	5782	780						
19	5783	1000						
21	5784	1000						
26	5785	900						
37	5786	760						
31	5799/а	910	940	К ₂ ^{2ж}	1000*			100
50	5799/ж	910						
14	5800	860						
36	5801	1100						
8	5802	700						
16	5728	760	760	К ₂ ^{1ж}				
				К ₂ ^{0ж} (?)	880	860	5956	32
						940	5957	9
470			820	К ₂ ^{0-7ж}	770			400

Среднее = средневзвешенному; * среднестатистическое

В соответствии с данными табл. 3.51 максимальное содержание фосфора приходится на 2-ой железистый горизонт – 950-1000 г/т. Вверх по разрезу содержание фосфора последовательно уменьшается и в железистых кварцитах 7-го железистого горизонта на руднике им. Фрунзе составляет всего 570 г/т, или около ½ его максимального значения в нижней части разреза. Ранее эффект зависимости содержания фосфора в железистых кварцитах от их стратиграфического положения был обнаружен Ю.Г.Гершойгом [89], а затем подтвержден на более представительном материале Л.И.Лизко [139]. Кроме того оказалось, что и в наиболее мощных железистых горизонтах (К₂^{2ж} и ^{4ж}, участок Скелеватский-магнетитовый, К₂^ж, рудник Желтая река) максимальная концентрация фосфора приходится на их приподошвенную часть (см. табл. 3.53), и вверх по разрезу, к кровле горизонта, содержание фосфора закономерно уменьшается так, как это имело место и в масштабе железисто-кремнистой формации в целом [54].

Теперь важно выяснить, как распределение фосфора в железистых кварцитах соотносится с их метаморфизмом. С этой целью проведено сопоставление содержания

фосфора в наименее метаморфизованных сидероплезит-магнетитовых кварцитах Центрального Криворожья с более высокометаморфизованными амфибол-магнетитовыми и диопсид-амфибол-магнетитовыми кварцитами Северного и Южного Криворожья. Содержание фосфора в первых (участок Скелеватский-магнетитовый и рудник им. Фрунзе) 520-1100 г/т при среднем содержании 800 г/т, во вторых (Ингулецкий блок и Желтореченская структура) – 620-1000 г/т при среднем содержании также 800 г/т, а в наиболее высоко метаморфизованных диопсид-амфибол-магнетитовых кварцитах Зеленовского участка – 830 г/т. Из этого следует, что как размах содержания фосфора, так и его среднее значение практически не зависят от степени метаморфизма железистых кварцитов. Не обнаружено признаков миграции фосфора и при частичной ремобилизации рудных карбонатов в железистых кварцитах с их последующей фиксацией в форме карбонатных и кварц-карбонатных прожилков и жил – содержание фосфора в последних составляет всего <50-210 г/т (см. табл. 3.51).

В то же время имеются указания о миграции фосфора при окислении железистых кварцитов [89]. С целью оценки масштабов возможного выноса фосфора в этом процессе железистые кварциты Криворожской серии были разделены по составу рудных минералов на три группы: сидероплезит-магнетитовые, магнетитовые и гематит/мартит-магнетитовые. Содержание фосфора в этих группах соответственно 780 г/т (12 проб), 880 г/т (17 проб) и 740 г/т (6 проб). Симптоматично, что аналогичное распределение фосфора установлено Н.А.Плаксенко для железистых кварцитов КМА [171]. Далее, если пониженное содержание фосфора в гематит/мартит-магнетитовых кварцитах связывать с его выносом в процессе гипогенного окисления магнетита, тогда масштабы выноса этого элемента составят величину порядка 15%. Очевидно, что на реконструкцию дометаморфической природы рудного вещества железистых кварцитов эта величина никак не может повлиять.

Как было показано выше, наибольшей фосфористостью отличаются железистые кварциты 2-го железистого горизонта. Кроме того, среди них широко распространены краснослоистые гематит-магнетитовые кварциты, которые рядом исследователей рассматриваются как практически неметаморфизованные первичные оксидные осадки существуют железистые кварциты оксидной фации, то искать их в первую очередь следует именно среди железистых кварцитов 2-го железистого горизонта. С этой целью в карьере месторождения Б.Глееватка из железистых кварцитов данного горизонта было отобрано по 29 штучных проб серослоистых сидероплезит-магнетитовых и уже упоминавшихся выше краснослоистых гематит-магнетитовых кварцитов, определено в них содержание фосфора и бора (содержание бора во всех пробах <10 г/т), и полученные по фосфору результаты

обработаны методами математической статистики (табл. 3.54). Среднее содержание фосфора в первых 890 г/т, во вторых (краснослоистых гематит-магнетитовых кварцитах) – примерно на 1/3 выше 1140 г/т. Последняя цифра соответствует среднему содержанию фосфора в сидеритах той же серии 1140 г/т (см. табл. 3.50). Сопоставляя приводимые цифры, следует иметь в виду, что в составе железистых кварцитов имеются кварцитовые слои, содержание фосфора в которых в 3-5 раз ниже, чем в рудных слоях. В то же время в процессе метаморфизма могло иметь место автообогащение железистых кварцитов фосфором, связанное с явлениями дегидратации и декарбонатизации их первичного вещества. Таким образом, среднее содержание фосфора в железистых кварцитах Криворожской серии (800 г/т) и в гематит-магнетитовых кварцитах 2-го железистого горизонта с максимальным содержанием фосфора (1140 г/т) на полпорядка ниже среднего содержания этого элемента в окисдно-гидроксидных железных рудах экзогенного происхождения (5000-7000 г/т, см. табл. 3.49), и практически идеально соответствует содержанию фосфора в железистых карбонатах (см. табл. 3.50).

Таблица 3.54

Статистические параметры распределения фосфора
в железистых кварцитах раннего докембрия

Железорудный район, месторождение	Минеральный тип железистых кварцитов	Статистические параметры				
		N	X, г/т	S, г/т	V	Закон распределения
Криворожский, К ₂ ^{1-7ж} : Ингулецкое, Б.Глееватка и др.	Магнетитовые, гематит- магнетитовые, сидероплезит- магнетитовые	35	820	150	0,18	Нормальный
Криворожский, Б.Глееватка (К ₂ ^{2ж})	Гематит- магнетитовые	29	1140	210	0,19	То же
То же	Сидероплезит- магнетитовые	29	890	220	0,25	«
КМА, Стойленское	(Мартит-) магнетитовые	30	780	120	0,15	«
Костомукшский, Костомукшское	Магнетитовые	20	1140	200	0,18	«
Костомукшский, Корпанги	Магнетитовые	10	990	80	0,08	«
Приимандровский, Оленегорское	Магнетитовые	17	810	140	0,17	«
То же	Мартитовые	16	660	97	0,15	«
Приимандровский, им. проф. Баумана	Магнетитовые	29	970	180	0,19	«
Южно-Омолонский, Верхнеомолонское	Магнетитовые (слоистые)	13	1180	200	0,17	«
То же	Магнетитовые (массивные)	9	1150	170	0,15	«

Об этом же свидетельствует и содержание бора в тех же самых породах и рудах – железистых кварцитах (<10 г/т), железистых карбонатах (<10 г/т) и оксидно-гидроксидных железных рудах экзогенного происхождения (50-70 г/т). Все это, а также данные по закономерностям распределения других элементов-индикаторов в железистых кварцитах Криворожской серии, приведенные в разделе 3.3.1.1, дают основание сделать вывод о том, что к моменту метаморфизма рудное вещество железистых кварцитов упомянутой серии находилось исключительно в форме железистых карбонатов.

Продолжение реконструкции с целью уточнения выявленной карбонатной формы (хемогенная, диагенетическая, гидротермально-метасоматическая), общее для всех элементов-индикаторов, включая бор и фосфор, вынесено в раздел 3.4. Необходимая для этого информация содержится в табл. 3.55.

Таблица 3.55

Содержание бора и фосфора в породах железисто-кремнистой формации Криворожской серии в зависимости от их состава и сложения

Породы, № пробы	Кварцито-сланцы, 10057	Малорудные сланце-кварциты, 10054	Железистые кварциты – все разновидности
Бор, г/т	~ 10	<10	<10
Фосфор, г/т	660	720	800
Сложение	Грубослоистое	Среднеслоистое	Тонкослоистое

В целом распределение бора и фосфора в породах осадочного цикла заметно отличается. Как в стадию трансгрессии, так и регрессии максимальное содержание бора приходится на область накопления алюмосиликатных и углеродистых сланцев, причем наиболее благоприятной оказывается зона их стыка (до 400 г/т в углеродсодержащих слюдястых сланцах).

Минимум концентрации бора приходится на железистые кварциты, завершающие ряд осадков трансгрессивного полуцикла (во всех случаях менее 10 г/т), а также олигомиктовые кварцевые конгломераты и гравелиты, не содержащие слюдястый цемент цикла иначе. В породах трансгрессивного полуцикла содержание фосфора последовательно растет от конгломератов и песчаников (220 г/т) к железистым кварцитам (800 г/т). Обращает на себя внимание отсутствие тесной связи фосфора с алюмосиликатными сланцами (370 г/т) и особенно – углеродсодержащими сланцами (610 г/т). В отличие от трансгрессивного, в регрессивный этап фосфор концентрируется в углеродсодержащих сланцах (1100 г/т). Как в безуглеродистых алюмосиликатных сланцах, так и наиболее углеродистых сланцах содержание фосфора значительно ниже – соответственно 600 и 500 г/т. Симптоматично, что содержание фосфора в магнезиально-

известковых карбонатных породах (430 г/т) в два раза ниже, чем в железистых карбонатах (960 г/т). Эти данные свидетельствуют о том, что отложение фосфора на фациальном профиле железисто-кремнистых формаций раннего докембрия происходило скорее всего вне связи с какими-либо конкретными компонентами – железом, углеродистым веществом и т.д. – по только ему свойственным законам осадочной дифференциации.

Средневзвешенное содержание фосфора и бора с учетом пород, не представленных на фациальных профилях (см. табл.3.51), в породах трансгрессивного этапа 570 и <18 г/т, в породах регрессивного этапа соответственно 550 и 38 г/т, для Криворожской серии в целом 560 г/т фосфора и <29 г/т бора. Средневзвешенное содержание бора в породах Криворожской серии за вычетом безрудных, малорудных и железистых кварцитов средней свиты (во всех случаях <10 г/т) 35 г/т.

Курская магнитная аномалия. В этом огромном районе аналогичные исследования проводились на Стойленском месторождении (Старооскольский рудный узел) и преследовали решение тех же самых задач. В его пределах железисто-кремнистая формация Курской серии представлена двумя железистыми и их разделяющим сланцевым/силикатным горизонтами общей мощностью более 400 м. По составу и степени метаморфизма железистые кварциты этого месторождения наиболее близки железистым кварцитам Северного Криворожья (Желтореченская структура). В них также нет сидерита, а наряду с магнетитом – главным рудным минералом – периодически присутствует мартит; в участках мартитизации нередко появляются щелочные амфиболы.

На фосфор, бор и фтор было проанализировано свыше 50 проб, отобранных из керна структурных скважин. Общая мощность опробованного керна >800 м. Полученные результаты представлены в табл.3.56.

Бор. Содержание бора во всех пробах железистых кварцитов <10 г/т, в малорудных кварцитах ~ 10 г/т, в сланце-кварцитах и кварцито-сланцах 37 г/т, в алюмосиликатных и углеродистых сланцах 50-90 г/т и в единичных пробах – до 330 г/т. Таким образом, как и в породах Криворожской серии, бор преимущественно концентрируется в слюдистых и углеродисто-сланцевых сланцах.

Фтор. В большинстве проб железистых кварцитов содержание фтора <100 г/т и только в единичных пробах повышается до 100-150 г/т. В малорудных сланце-кварцитах фтора, по-видимому, несколько больше, а в сланце-кварцитах и кварцито-сланцах – значительно больше – до 360 г/т, а в отдельных пробах до 800 г/т.

Фосфор. В железистых кварцитах Курской серии на Стойленском месторождении содержание фосфора оказалось практически таким же, как и в железистых кварцитах Криворожской серии – 520-1000 г/т при среднем значении 780 г/т. Распределение фосфора

также носит мономодальный характер и подчиняется нормальному закону. Параметры распределения приведены в табл. 3.54. Среднее содержание фосфора в железистых кварцитах первого горизонта 750 г/т, третьего (второго железистого) – 800 г/т.

Таблица 3.56

Содержание фосфора, бора и фтора в породах средней свиты (= железисто-кремнистой формации) Курской серии (К₂) на Стойленском месторождении

Породы	Горизонты средней свиты Курской серии	Число проб, опробование (керна, м)	Содержание, г/т		
			Р	В	F
Железистые кварциты	К ₂ ³⁻³	7 проб, 67 м	<u>880*</u> 700-1000	<10	<u><100</u> <100-150
То же	К ₂ ³⁻²	2 пробы, 73 м	<u>770</u> 740-800	<10	<u><100</u> <100-100
То же	К ₂ ³⁻¹	10 проб, 234 м	<u>780</u> 580-960	<10	<u>~ 100</u> <100-150
То же	К ₂ ¹	11 проб, 168 м	<u>750</u> 520-820	<10	<100
Железистые кварциты* ²	К ₂ ¹ + К ₂ ³	30 проб, 540 м	<u>780</u> 520-1000	<10	<u><100</u> <100-150
Малорудные сланце-кварциты* ³	К ₂ ¹⁺³	2 пробы, 24 м	<u>750</u> 680-780	~10 <10-12	<u><125</u> <100-150
Сланце-кварциты и кварцито-сланцы* ⁴	К ₂ ²	18 проб, 230 м	<u>510</u> 270-740	37 <10-80	<u>360</u> <100-800

* В числителе средневзвешенное содержание, в знаменателе – размах содержания, *² – сложение (текстура) тонкослоистое, *³ – сложение среднеслоистое, *⁴ – сложение грубослоистое

Аналогичная тенденция имеет место и в железисто-кремнистой формации Криворожской серии, однако ограниченное количество железистых горизонтов не позволяет составить полного представления о зависимости содержания фосфора в железистых кварцитах Курской серии от их стратиграфического положения.

Максимальное абсолютное содержание фосфора установлено в диоритовых дайках, секущих породы железисто-кремнистой формации 1300-1500 г/т, а концентратором фосфора служат железистые кварциты. По мере уменьшения содержания железа в породах железисто-кремнистой формации снижается и содержание фосфора – от 780 г/т в железистых кварцитах до 510 г/т в сланце-кварцитах и кварцито-сланцах. Полная аналогия поведения фосфора и бора в железистых кварцитах Курской серии на Стойленском месторождении с их поведением в железистых кварцитах Криворожской серии, соответствие их содержания в железистых кварцитах и железистых карбонатах и, напротив, контрастное – до порядка и более – отличие железистых кварцитов от оксидно-гидроксидных железных руд экзогенного происхождения (см.табл. 3.49, 3.50) – все это свидетельствует о том, что к моменту метаморфизма рудное вещество железистых кварцитов Курской серии находилось исключительно в карбонатной форме (сидероплезит-

сидерит). Последующая детализация выявленной этой формы (хемогенная, диагенетическая, гидротермально-метасоматическая) вынесена в раздел 3.4, а необходимая для этого информация приведена в табл. 3.56.

Костомукшский железорудный район, БЩ. В этом районе изучение закономерностей распределения фосфора, бора и фтора проводилось в двух разрезах железисто-кремнистой формации Гимольской серии на Костомукшском (23 профиль) и Корпангском (скв. 312) месторождениях, и в одном разрезе железисто-кремнистой формации Контокской серии на аномалии Западные отвалы (скв. 9, 10 и 15-Б, ≈ западное

п
р
Разрез по 23 профилю, расположенному севернее дугообразного изгиба Костомукшской структуры (см. рис. 1.4, 3.1), перекрывает обе подсвиты костомукшской двиты Гимольской серии и позволяет получить представление об основных закономерностях распределения элементов триады в наименее дислоцированных и метаморфизованных породах железисто-кремнистой формации позднего архея района. Общая мощность опробованных пород в разрезе превышает 1500 м. Более 1/3 этого разреза составляют железистые кварциты – магнетитовые (75%) и краснослоистые гематит/мартит-магнетитовые (25%). Уместно напомнить, что рядом исследователей дисперсный гематит, окрашивающий кварцитовые слои в вишневый цвет, нередко рассматривается в качестве реликтов первичного рудного вещества. Железистые карбонаты в ненарушенном залегании в породах железисто-кремнистой формации не обнаружены. В целом по минеральному составу, сложению и структуре железистые кварциты разреза по 23 профилю являются близкими аналогами железистых кварцитов Северного Криворожья (Желтореченская структура) и Стойленского месторождения КМА.

п
С целью определения геохимического фона пород, подстилающих, кроющих и рвущих железистые кварциты, выявления возможных признаков привноса-выноса элементов в процессе регионального метаморфизма, а также реконструкции фациального профиля пород формации на фосфор, бор и фтор, кроме железистых кварцитов, были проанализированы различные по составу сланцы, лептиты, кварцевые плагиопорфиры, граниты и диабазы. В общей сложности выполнено более 75 анализов проб. Результаты анализов приведены в табл. 3.57.

Два других разреза имеют вспомогательный характер, и изучение закономерностей распределения в них фосфора, бора и фтора проводилось главным образом для выявления возрастных и региональных аномалий и аномалий связанных с метаморфизмом и гранитизацией.

Таблица 3.57

Содержание фосфора, бора и фтора в гранитах, метадиабазам и породах железорудной Гимольской серии позднего архея, Костомукшский железорудный район (БЦ), С-3 Карелия

Породы	Число проб, опробование	Содержание, г/т			Месторождение, аномалия
		фосфор	бор	фтор	
1	2	3	4	5	6
Плагиограниты	1 проба, штуф	330	<10		Севернее Корпанги
Плагиомикроклиновые граниты	3 пробы, штуфы	<u>280*</u> 190-460	<10	<u><100</u> <100-100	Таловейс, Корпанги
Микроклиновые граниты	1 проба	380	<10		Восточнее Корпанги
Кварцевые плагиопорфиры	5 проб, керн 37 м	<u>340</u> ~100-820	<u>28</u> 20-48		Костомукшское, Корпанги
Микроклинизированные кварцевые плагиопорфиры	1 проба, керн 12 м	200	140	<100	Корпанги
Лептиты	2 пробы, керн 167 м	<u>390</u> 380-430	15		Зап.отвалы
Кварц-биотитовые сланцы	1 проба, керн 6,5 м	200	34		То же
То же	9 проб, керн 470 м	<u>770</u> 220-1000	<u>69</u> 13-80	~ 300	Костомукшское
То же	2 пробы, керн 26,5 м	<u>720</u> 600-800	<u>41</u> 20-46		Зап.отвалы
Углеродистые сланцы	2 пробы, керн 56 м	<u>630</u> 540-720	<u>181</u> 130-230		Костомукшское
Углеродсодержащие сланцы (с признаками обезуглероживания и новообразованиями флогопита и др.)	10 проб, керн 76 м	<u>1180</u> 450-5000	<u>72</u> <10-150	<u>270</u> 260-300	То же
Сланцы магнетит-амфиболовые	3 пробы, керн 28 м	740	~ 10		Зап.отвалы
Сланце-кварциты и кварцито-сланцы	15 проб, керн 82 м	<u>780</u> 320-1650	<u>19</u> <10-30	<u>130</u> <100-560	Костомукшское
То же	2 пробы, керн 9 м	<u>760</u> 700-980	<10	<u>220</u> 200-280	Корпанги
Малорудные сланце-кварциты	9 проб, керн 178 м	<u>940</u> 600-1350	<u>~ 10</u> <10-15	<u>120</u> <100-140	Костомукшское
То же	1 проба, керн 24 м	620	12	150	Зап.отвалы
Железистые кварциты:	21 проба, керн 555 м	<u>1160</u> 700-1500	<10	<100	Костомукшское
а) магнетитовые	19 проб, керн 495 м	<u>1150</u> 700-1500			
То же, Надрудная толща	11 проб, керн 180 м	<u>1180</u> 700-1500			
То же, Основная рудная залежь	7 проб, керн 308 м	<u>1110</u> 1000-1400			
То же, Подрудная толща	1 проба, керн 7 м	1300			
Железистые кварциты б) гематит-магнетитовые	2 пробы, керн 60 м	<u>1200</u> <u>1200-1200</u>			

1	2	3	4	5	6
Железистые кварциты Надрудной толщи (магнетитовые и гематит- магнетитовые)	12 проб, керн 192 м	$\frac{1230}{700-1500}$			
То же Основной рудной залежи	8 проб, керн 354 м	$\frac{1120}{1000-1400}$			
То же Подрудной толщи	1 проба, керн 7 м	1300			
Магнетитовые кварциты	17 проб, керн 74 м	$\frac{920}{680-1050}$	<10	<100	Корпанги
Микроклинизированные железистые кварциты	2 пробы, керн 4,2 м	$\frac{660}{660-660}$	<10	<100	То же
Магнетитовые кварциты	1 проба, керн 24,5 м	1000	<10	<100	Зап.отвалы
Метадиабазы	4 пробы, керн 50 м	$\frac{1630}{280-3300}$	$\frac{114}{30-460}$		Костомукшское, Зап.отвалы
То же	1 проба, керн 0,4 м	2500	10	1250	Корпанги
Тальковые, актинолито- тальковые и тальк- актинолитовые сланцы	4 пробы, керн 44 м	$\frac{125}{100-410}$	$\frac{27}{26-30}$		Костомукшское, Зап.отвалы

* В числителе среднее содержание, в знаменателе – размах содержания

Стратиграфически породы аномалии Западные отвалы принадлежат шурловаарской свите Контоксской серии. Возраст последней не установлен, но, судя по тому, что от пород вышележащей Гимольской серии ее отделяет лишь сланцевая толща рувинваарской свиты той же серии, она сформировалась также в позднеархейское время. Разрез на участке аномалии Западные отвалы является по существу сокращенным аналогом Толщи переслаивания Костомукшской структуры. Железистые кварциты в этом разрезе характеризуются несколько повышенным содержанием цветных и имеют существенно магнетитовый состав. Кроме того, в этом разрезе обнаружено два пласта амфибол-магнетитовых пород без кварцитовых слоев. Общая мощность разреза более 300 м. Породы этого разреза охарактеризованы 15 анализами (см. табл. 3.57).

Разрез в центральной части Корпангского месторождения характеризует железисто-кремнистую формацию Гимольской серии в поле гранитных мигматитов. Гранитизация проявляется в образовании в породах формации гнезд и прожилков существенно микроклинового состава и распространяется крайне неравномерно. Нередко в этих участках магнетит одновременно подвергается мартитизации. В железистых кварцитах данного разреза содержание микроклина не превышает 20%. По сравнению с железистыми кварцитами в разрезе 23 профиля Костомукшской структуры железистые кварциты Корпангского месторождения более крупнозернисты, а их слоистое сложение

носит менее правильный характер. Разрез составлен по скв. 312, пересекающей оба крыла выделяемой здесь синклинальной складке. Мощность вскрытых ею пород несколько более 100 м. На фосфор, фтор и бор проанализировано около 20 проб железистых кварцитов, включая их микроклинизированные аналоги, а также ряд проб сланце-кварцитов и кварцито-сланцев, диабазы, плагиопорфиры. Результаты анализов приведены в табл. 3.57.

Граниты, плагиопорфиры, лептиты и диабазы. Характерная особенность кислых магматических (и метасоматических) пород – низкое (нижекларковое) содержание в них фосфора, фтора и во многих случаях бора – 300-350, ≤ 100 и < 10 г/т соответственно. К исключениям из этого правила относятся только плагиопорфиры послыносекущих даек в железистых кварцитах и вмещающих их породах, в которых содержание бора достигает почти двух кларков (28 г/т), и одна проба микроклинизированных плагиопорфиров с аномально высокой для этого типа пород концентрацией этого элемента – 140 г/т.

Содержание фосфора и бора в лептитах 390 и 15 г/т соответственно аналогично их распространению в плагиопорфирах. По сравнению с кислыми породами в диабазах и их метаморфизованных разновидностях содержание всех трех элементов на полпорядка-порядок выше и находится на уровне кларка или даже превышает этот уровень – 1600-2500 г/т фосфора, 10-110 г/т бора и ~ 1250 г/т фтора. С приведенными данными согласуется практически полное отсутствие всех форм жильной фосфорной, фторной и борной минерализации в железистых кварцитах Костомукшского района, за исключением крайне редкого турмалина, связанного с полевошпатовыми жилами. Все это делает возможность сколько-нибудь существенного привноса этих элементов в процессах метаморфизма и гранитизации маловероятной.

Железисто-кремнистая формация. В соответствии с задачами исследований определение фосфора, бора и фтора в железистых кварцитах Костомукшского месторождения проводилось отдельно в магнетитовых и краснослоистых гематит/мартит-магнетитовых кварцитах по основным стратиграфическим подразделениям (см. табл. минерального состава < 10 г/т, фтора < 100 г/т. Средневзвешенное содержание фосфора в железистых кварцитах 1160 г/т (555 м опробованного керна скважин) – такое же, как и в железистых кварцитах 2-го железистого горизонта Криворожской серии (1140 г/т), а в целом примерно на 40% выше по сравнению с железистыми кварцитами Криворожского района и Стойленского месторождения КМА. Распределение фосфора носит мономодальный характер и аппроксимируется нормальным законом. Параметры распределения фосфора в железистых кварцитах Костомукшского и Корпангского месторождений приведены в табл. 3.54. Концентрация фосфора в магнетитовых и

краснослоистых гематит/мартит-магнетитовых кварцитах практически идентична – 1150 и 1200 г/т соответственно. На этом фоне различия между железистыми кварцитами Толщ переслаивания и Основной рудной залежи выглядят более существенными: в первых (Под- и Надрудной толщах) содержание фосфора 1230-1300 г/т, во вторых (Основной рудной залежи) – 1120 г/т. Из этого следует, что условия фосфоронакопления при формировании Толщи переслаивания были более благоприятными по сравнению с условиями образования пород Основной рудной залежи. Уровень концентрации фосфора в магнетитовых кварцитах аномалии Западные отвалы (1000 г/т) и Корпангского месторождения (920 г/т) несколько ниже, чем в аналогичных кварцитах Костомукшского месторождения (1150 г/т). Процесс микроклинизации железистых кварцитов на Корпангском месторождении приводит к дополнительному понижению этого уровня: в неизмененных магнетитовых кварцитах 920 г/т, в микроклинизированных 660 г/т.

Содержание фосфора закономерно снижается по мере перехода от железистых кварцитов (1160 г/т) к малорудным сланце-кварцитам (940 г/т), далее – к сланце-кварцитам и кварцито-сланцам (780 г/т) и, наконец, углеродистым сланцам (630 г/т). На фоне этой тенденции наблюдается резкое увеличение количества фосфора в менее углеродистых сланцах – до 4600 и 5800 г/т при среднем содержании 1180 г/т (см. табл. ведет себя независимо от углеродистого вещества и, в известной степени, от вещества аномальных по фосфору сланцев. Наиболее устойчиво и прочно фосфор, безусловно, связан с железом. Однако и в этом случае его концентрация оказывается на полпорядка ниже, чем в оксидно-гидроксидных железных рудах экзогенного происхождения, и в то же время на одном уровне с содержанием этого элемента в железистых карбонатах Криворожской серии (1140 г/т, см. табл. 3.50). Сказанное в равной мере относится и к бору. Все это дает основания считать, что к моменту метаморфизма рудное вещество железистых кварцитов Костомукшского района находилось, по-видимому, исключительно в карбонатной форме (сидероплезит-сидерит). Последующее уточнение этой формы (хемогенная, диагенетическая, гидротермально-метасоматическая) см. в разделе 3.4, а

н

е

о *Примандровский железорудный район.* В этом районе изучение закономерностей распределения фосфора бора и фтора проводилось в породах небольших по размерам месторождений им. проф. Баумана и им. XV-летия Октября (Юго-западная полоса аномалий, и в железистых кварцитах самого крупного в районе Оленегорского месторождения (Северо-восточная полоса аномалий).

и

м
198
а

я

Разрезы первых двух месторождений, в которых железисто-кремнистая формация Оленегорской серии характеризуется полиритмичным строением с переходом от железистых кварцитов к малорудным сланце-кварцитам, сланце-кварцитам и кварцито-сланцам и, наконец, гнейсам, позволяет получить представление об уровнях концентрации элементов триады в главных типах пород железисто-кремнистой формации и тенденциях его изменения в зависимости от их состава и сложения. Главный объект исследований, железистые кварциты, представлены на этих месторождениях существенно одной разновидностью – магнетитовыми кварцитами. Мощность последних обычно составляет первые метры – десятки метров и только в единичных случаях достигает 50-150 м. Их геохимическая характеристика дополнена данными по гематит/мартитовым и магнетитовым кварцитам самого крупного в этом районе Оленегорского месторождения.

Отличительная особенность пород железисто-кремнистой формации в Приимандровском районе – неравномерная, но в целом довольно высокая степень их метаморфизма, о чем свидетельствует появление в породах роговой обманки и диопсида, а также широкое распространение гнейсов в составе вмещающих пород (в карьере Оленегорского месторождения, в висячем боку рудной залежи, можно наблюдать образование гнейсов по кварцито-сланцам железисто-кремнистой формации). На этом фоне, главным образом в месторождениях Юго-западной полосы аномалий, среди высокометаморфизованных пород встречаются слои-реликты пород с наименьшей степенью метаморфизма – мономинеральные куммингтонитовые сланцы. Такой же неравномерный характер носит и дайковый магматизм – гранитоидный (граниты, пегматиты) и базальтоидный (диабазы, габбро, габбро-нориты). В частности, с одной из гранитных даек на Кировогорском месторождении связано образование в железистых кварцитах турмалиновой оторочки с рассеянным турмалином мощностью до первых десятков сантиметров. Какой-либо сопутствующей минерализации с дайками основного состава не выявлено. Напротив, внедрение габброидного штока размером в плане 1,2x1 км в толщу железистых кварцитов между месторождениями им. проф. Баумана и им. XV-летия Октября сопровождалось ассимиляцией железа железистых кварцитов вплоть до промышленных концентраций.

По трем месторождениям Приимандровского района проанализировано около 140 проб железистых кварцитов, сланцев, гнейсов и дайковых пород общей мощностью более 500 м. Результаты анализов приведены в табл. 3.58.

Железисто-кремнистая формация. Интенсивная складчато-разрывная тектоника, высокая степень метаморфизма на уровне амфиболитовой фации, отсутствие маркирующих пластов и т.п. в очень сильной степени осложняют расшифровку геологического строения месторождений и их сопоставление даже в пределах отдельных

рудных зон. Поэтому здесь речь может идти лишь о самых общих закономерностях распределения фосфора бора и фтора в породах железисто-кремнистой формации Оленегорской серии.

Таблица 3.58

Содержание фосфора, бора и фтора в гнейсах, габброидах и породах Оленегорской железорудной серии позднего архея Приимандровского железорудного района, БЩ (Кольский п-ов): месторождения Оленегорское, им. проф. Баумана и им. XV-летия Октября

Месторождения, породы	Число проб, опробование	Содержание, г/т		
		фосфор	бор	фтор
им. проф. Баумана				
Гнейсы	9 проб, керн 43,5 м	<u>550*</u> 460-640	<u>15</u> 10-64	<u>420</u> 180-680
Габбро	3 пробы, штуфное	<u>890</u> 460-1600	<10	<u>310</u> 200-410
Диабаз	1 проба, керн 0,3 м	680	<10	~ 100
Сланце-кварциты и кварцито-сланцы	18 проб, керн 37 м	<u>630</u> 280-860	<u><10</u> <10-10	<u>120</u> <100-280
Малорудные сланце-кварциты	25 проб, керн 58,5 м	<u>920</u> 620-1300	<10	<u>~ 100</u> <100-220
Магнетитовые кварциты	29 проб, керн 81 м	<u>1010</u> 680-1500	<10	<u><100</u> <100-100
им. XV-летия Октября				
Метапесчаник(?)	1 проба, керн 1,2 м	410	<10	110
Сланце-кварциты и кварцито-сланцы	6 проб, керн 30 м	<u>660</u> 450-1300	<10	<u>150</u> 100-400
Малорудные сланце-кварциты	6 проб, керн 17 м	<u>780</u> 520-1150	<10	<u>~ 120</u> <100-140
Магнетитовые кварциты	4 пробы, керн 278 м	<u>1060</u> 660-1100	<10	<100
Оленегорское				
Магнетитовые кварциты	17 проб, штуфное	<u>810</u> 560-980	<10	<100
Маритовые кварциты	16 проб, штуфное	<u>660</u> 580-800	<10	<100
Полуслой одного рудного слоя: магнетитовый	1 проба, штуфное	330**		
То же, маритовый	1 проба, штуфное	150**		

*В числителе среднее содержание, в знаменателе – размах содержания.

**Данные химического анализа, ВИМС, аналитики В.Г.Косарева и др.

Бор. Содержание бора в железистых кварцитах и малорудных сланце-кварцитах всех трех месторождений <10 г/т и только в единичных пробах сланце-кварцитов и кварцито-сланцев повышается до уровня 10 г/т. Максимальное содержание бора установлено в гнейсах – до 64 г/т, однако в среднем его концентрация (15 г/т) в два раза ниже кларка для осадочных пород (34 г/т [13]).

Фтор. Железистые кварциты бедны не только бором, но и фтором. Содержание последнего в железистых кварцитах всех месторождений, как правило, <100 г/т, и только в единичных пробах железистых кварцитов месторождения им. проф.Баумана достигает 100-110 г/т. Но уже в малорудных сланце-кварцитах содержание фтора выходит на уровень 100-120 г/т при отдельных значениях до 140-220 г/т. Еще больше фтора в сланце-кварцитах и кварцито-сланцах – <100-400 г/т, в среднем по отдельным месторождениям 120 и 150 г/т. Однако максимальное содержание фтора установлено в гнейсах – 180-680 г/т при среднем значении 420 г/т. Таким образом, на месторождениях Приимандровского района фтор отчетливо концентрируется в алюмосиликатных породах.

Фосфор. В отличие от бора и фтора, фосфор концентрируется в железистых кварцитах. Содержание этого элемента в магнетитовых кварцитах месторождений им. проф. Баумана и ХУ-летия Октября практически одинаково – 1010 и 1060 г/т при максимальном размахе значений 660-1500 г/т. Содержание фосфора в магнетитовых кварцитах Оленегорского месторождения несколько ниже – 560-980 г/т, составляя в среднем 810 г/т, а в гематит/мартитовых кварцитах того же месторождения еще ниже – 580-800 г/т при среднем значении 660 г/т. Распределение фосфора в железистых кварцитах всех месторождений носит мономодальный характер и аппроксимируется нормальным законом; параметры распределения приведены в табл. 3.54.

Среди железистых кварцитов Оленегорского месторождения был обнаружен образец, в котором магнетитовый слой мощностью порядка 1 см в зоне флексурного изгиба контрастно изменял свой состав на мартитовый. Содержание фосфора в магнетитовой части слоя оказалось равным 330 г/т, в мартитовой только 150 г/т. Поскольку в этом случае исходная литология обеих частей идентична, выявленное уменьшение содержания фосфора связано, очевидно, с процессами, сопутствующими мартитизацию магнетита. Поэтому весьма вероятно, что более низкое содержание фосфора в мартитовых кварцитах (660 г/т) по сравнению с магнетитовыми (810 г/т) на Оленегорском месторождении явилось результатом выноса этого элемента в процессах гипогенного окисления.

Как и в других железорудных районах, содержание фосфора в породах, слагающих железисто-кремнистую формацию на месторождениях им. проф. Баумана и им. XV-летия Октября, уменьшается от железистых кварцитов ((1010 и 1060 г/т) к малорудным сланце-кварцитам (920 и 780 г/т) и далее сланце-кварцитам и кварцито-сланцам (630 и 660 г/т); еще меньше фосфора в гнейсах – 550 г/т.

Дайки основного состава. Содержание фосфора и бора в габбро и диабазах практически не отличается от их концентрации в породах железисто-кремнистой формации. Содержание фтора в среднем несколько выше и приближается к концентрации

этого элемента в гнейсах (см. табл. 3.58). Появление ореолов соответствующей минерализации в экзоконтактах даек основного состава не обнаружено.

Таким образом, закономерности распределения фосфора, бора и фтора в железисто-кремнистой формации Приимандровского района оказываются такими же, как и в других железорудных районах раннего протерозоя и позднего архея. Мономодальное распределение фосфора в железистых кварцитах, свидетельствующее о монофациальной природе рудного вещества, аномально низкое содержание в железистых кварцитах не только фосфора, но и бора (а также других элементов-сорбатов – V, As, Sb, TR, Sc, и т.д.), не свойственное гидроксидно/оксидным железным рудам экзогенного происхождения, и в то же время, его соответствие уровню концентрации этих элементов в железистых карбонатах и наименее метаморфизованных железистых кварцитах Криворожского района – все это свидетельствует о том, что к моменту метаморфизма рудное вещество железистых кварцитов месторождений Приимандровского района находилось исключительно в карбонатной форме (сидероплезит-сидерит). Детализация этой формы (хемогенная, диагенетическая, гидротермально-метасоматическая) вынесена в раздел 3.4, а

Южно-Омолонский железорудный район. В этом районе изучение закономерностей распределения фосфора, бора и фтора проводилось на Верхнеомолонском месторождении и преследовало решение следующих задач: 1) установить, существует ли сколько-нибудь принципиальное геохимическое различие между пространственно сопряженными слоистыми (плойчатыми) железистыми кварцитами и неслоистыми («массивными») железными рудами, и 2) не являются ли плойчатые железистые кварциты месторождения геохимическими аналогами железистых кварцитов месторождений Украинского и Балтийского щитов, и Воронежского кристаллического массива? С этой целью на месторождении было отобрано 9 штуфных проб массивных кварц-амфибол-магнетитовых руд и 13 штуфных проб плойчатых магнетитовых кварцитов и проанализированы на элементы триады. Содержание бора во всех пробах оказалось <10 г/т, содержание фтора в плойчатых магнетитовых кварцитах <100-220 г/т, в среднем 120 г/т, в неслоистых (массивных) рудах – <100-270 г/т, в среднем 140 г/т; содержание фосфора соответственно 180 и 1150 г/т. Распределение фосфора в обеих разновидностях руд носит мономодальный характер и аппроксимируется нормальным законом. Параметры распределения приведены в табл. 3.54. Геохимическая идентичность плойчатых магнетитовых кварцитов и массивных кварц-амфибол-магнетитовых руд даже на основе сопоставления такого ограниченного материала очевидна. Также очевидна и геохимическая аналогия плойчатых магнетитовых кварцитов и массивных кварц-амфибол-

магнетитовых руд Верхнеомолонского месторождения с магнезиально-железистыми и железистыми карбонатами железисто-кремнистой формации Криворожской серии раннепротерозойского возраста, УЩ (см. табл. 3.50) и вообще с железистыми кварцитами месторождений Украинского и Балтийского щитов и др., особенно железистыми кварцитами месторождений Б.Глееватка Криворожского района (см. табл. 3.51) и Костомукшского одноименного района (см. табл. 3.57). Поэтому вывод о том, что к моменту метаморфизма рудное вещество плейчатых железистых кварцитов и массивных железных руд Верхнеомолонского месторождения (поздний архей), расположенного в пределах западного выступа Верхнеомолонского поднятия, также находилось в карбонатной форме, является неизбежным следствием из приведенных выше данных.

В целом проведенными исследованиями на фосфор, бор и фтор охвачены железисто-кремнистые формации пяти железорудных районов, расположенных на двух щитах и двух кристаллических массивах и принадлежащих двум временным эпохам – позднему архею и раннему протерозою. Несмотря на присущие им отличия в возрастном и геолого-тектоническом положениях, характере и степени метаморфизма их слагающих пород и т.п. все они оказываются исключительно близкими в геохимическом отношении.

Главный объект исследований – железистые кварциты. Последние проанализированы больше чем в 250 пробах, включающих все их основные разновидности: магнетитовые, сидероплезит-магнетитовые, гематит/мартит-магнетитовые (см. табл. 3.51-3.58). Им соответствует свыше 3000 м опробованного керна скважин, естественных обнажений и обнажений в карьерах. Содержание бора во всех пробах <10 г/т, фтора, за исключением единичных проб, <100 г/т, фосфора 520-1600 г/т при среднем значении порядка 900 г/т. Размах среднего содержания фосфора в железистых кварцитах по отдельным объектам значительно уже – от 780 г/т в железистых кварцитах Стойленского месторождения КМА до Омолонского кристаллического массива. Распределение фосфора в железистых кварцитах вне зависимости от их минерального состава носит мономодальный характер и аппроксимируется нормальным законом с параметрами, приведенными в табл. 3.54. Различие в содержании фосфора между двумя любыми минеральными разновидностями железистых кварцитов в пределах одного объекта обычно не превышает 20-25% (см. табл. 3.51-3.58). Исключением из этого правила служат, по-видимому, лишь железистые кварциты Центрального Криворожья, содержание фосфора в которых в очень сильной степени зависит от их стратиграфического положения и меняется от 940-1000 г/т во втором железистом горизонте до 570 г/т в седьмом железистом горизонте. Проведенными исследованиями явных признаков сколько-нибудь существенного привноса-выноса фтора, бора и фосфора не обнаружено. Некоторым

исключением из этого правила являются, по-видимому, только процессы мартитизации, которые сопровождаются выносом фосфора в количестве до 20% или чуть больше. Однако, если принять во внимание ограниченные масштабы мартитизации (так, например, на Оленегорском месторождении мартитизированные железистые кварциты составляют не более 25 %), эффект выноса фосфора из железистых кварцитов мог привести к понижению его среднего содержания в таких объектах на величину не более 10%. Поэтому, если за основу взять магнетитовые и краснослоистые гематит-магнетитовые кварциты с максимальным содержанием фосфора 1000-1200 г/т и бора ≤ 10 г/т, то и оно окажется на полпорodka ниже их содержания в оксидно-гидроксидных железных рудах экзогенного происхождения – 5000-7000 г/т фосфора и 50-70 г/т бора и в то же время будет идеально соответствовать уровню концентрации этих элементов в сидеритах железисто-кремнистой формации Криворожской серии – 1140 г/т фосфора и < 10 г/т бора. Это дает основания считать, что к моменту метаморфизма рудное вещество исследовавшихся железистых кварцитов находилось исключительно в карбонатной форме (сидероплезит-сидерит).

Во всех без исключения железисто-кремнистых формациях содержание фосфора увеличивается от сланце-кварцитов и кварцито-сланцев к малорудным сланце-кварцитам и достигает максимума в железистых кварцитах (табл. 3.59). Это создает иллюзию какой-то особой связи фосфора с железом. Однако ряд наблюдений показывает, что эта связь является скорее всего опосредованной, следствием общности фациальных условий отложения. Об этом, в частности, свидетельствует локальное обогащение фосфором углеродистых сланцев и сама карбонатная форма рудного вещества железистых кварцитов.

Таблица 3.59

Распределение фосфора в породах железисто-кремнистых формаций раннего докембрия в зависимости от их состава и сложения

Железорудные районы, железисто-кремнистые формации, абс.возраст	Содержание фосфора, г/т		
	сланце-кварциты и кварцито-сланцы	малорудные сланце- кварциты	железистые кварциты
Криворожский, Криворожская (PR ₁)	660	720	800
Курско-Белгородский (КМА), Курская (Стойленское месторождение), (PR ₁)	510	750	780
Костомукшский, Костомукшская (AR ₃)	780	940	1160
Приимандровский, Оленегорская (месторождения им. проф. Баумана и им. XV-летия Октября), (AR ₃)	645	890	1050
Сложение (текстура)	Грубослоистое	Среднеслоистое	Тонкослоистое

Низкое содержание фосфора (и бора) в железистых кварцитах позднего архея и раннего протерозоя нельзя назвать особенностью, свойственной исключительно объектам России и Украины. Это присуще железистым кварцитам раннего докембрия вообще. На рубеже ~1,8 млрд лет бедные фосфором (и бором) железистые кварциты исчезают, и им на смену в фанерозое приходят окисно-гидроксидные преимущественно оолитовые железные руды с высоким содержанием фосфора и повышенным – бора. Ранее планетарная эволюция фосфора в железных рудах рассматривалась, в частности, П.Гайером [294] (рис. 3.35).

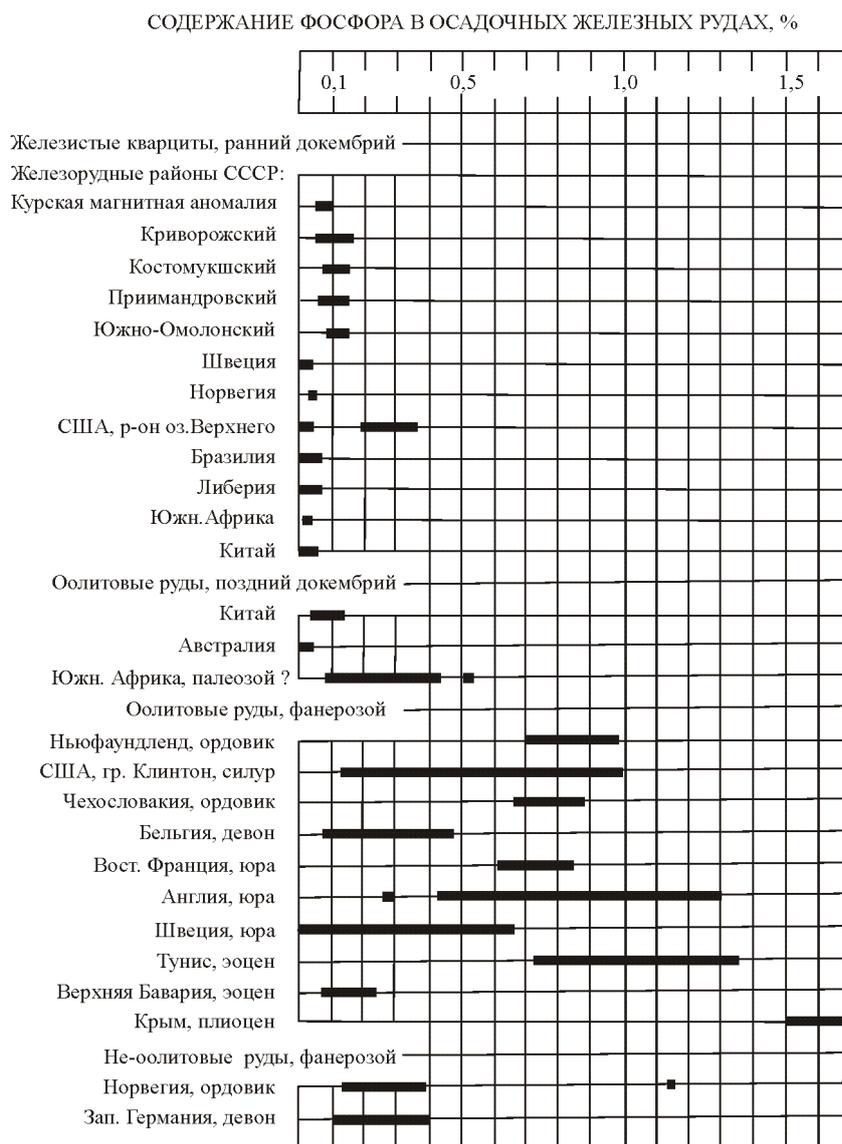


Рис. 3.35. Эволюция содержания фосфора в осадочных железных рудах: железистые кварциты раннего докембрия → окисно-гидроксидные железные руды фанерозоя, по П.Гайеру [294] с дополнениями автора

Сорбционная емкость как критерий негидроксидной природы рудного вещества железистых кварцитов раннего докембрия

Отсутствие древних природных эталонов – главная причина, препятствующая реконструкции природы железисто-кремнистых формаций раннего докембрия (ЖКФРД), и не только докембрийских железисто-кремнистых формаций! Дело в том, что в их отсутствие мы не знаем, какие внешние признаки или какой набор внешних признаков обеспечивает корректное решение проблемы генезиса ЖКФРД, и поскольку реально оценить значение многих признаков мы не можем в силу объективных причин, все это приводит к бесконечным бесплодным дискуссиям по этой важной в прикладном и научном отношениях проблеме.

Для преодоления сложившейся тупиковой ситуации автором предложено использовать в реконструкционных целях свойства вещества/среды, не зависящие от геологического времени (в этом случае устраняется фактор эволюции геологических образований в истории Земли), но одновременно по своему достоинству относящиеся к категории внутренних (существенных), т.е. определяющих предмет тем, чем он есть, и к тому же достаточно устойчивых к эпигенетическим изменениям (метаморфизму и др). В этом случае отпадает необходимость в еще неутвердившихся/неразработанных природных эталонных ЖКФРД.

Такие свойства выявлены, в частности, в сфере элементной геохимии осадочных железных руд. В их числе различие в сорбционной емкости гидроксидов железа и железистых карбонатов и различие в изоморфной замещаемости магния литием в силикатах и карбонатах, в том числе железистых. Своей сутью они нацелены на разграничение природы осадочных железных руд на карбонатные и гидроксидные типы [23, 25, 29 и др.].

Из этих критериев критерий сорбционной емкости обладает большими реконструкционными возможностями и утрачивает свою эффективность по существу только при наложении интенсивной гранитизации. Второй критерий, выражаемый в форме отношения $1000\text{Li}/\text{Mg}$, применим к железистым кварцитам, не затронутым интенсивным ощелачиванием (регрессивной рибекитизацией, мигматизацией). Соответственно в целях дополнительного контроля реконструкций, выполненных с применением вышеупомянутых критериев, поиски разноплановых/арбитражных критериев карбонатной/негидроксидной природы рудного вещества ДЖКФ продолжает оставаться актуальной задачей по обсуждаемой проблеме.

Имея это в виду, автор в качестве критерия негидроксидной природы рудного вещества ДЖКФ предлагает использовать, с одной стороны, сходство в уровнях концентрации элементов-сорбатов в осадочных гидроксидных железных рудах и углеродистых сланцах, а с другой – контрастное различие в уровнях концентрации тех же элементов в углеродистых сланцах и осадочных карбонатных породах, включая

карбонатные железные руды. Дело в том, что осадочное углеродистое вещество, как и осадочные гидроксиды железа, являются эффективными адсорбентами, сорбирующими в водной среде широкий спектр элементов (конкретный спектр сорбируемых элементов зависит от источника сноса, условий миграции и отложения элементов (рН, Eh) и др.). Но какими ни были бы условия отложения углеродистого вещества и гидроксидов железа, в них всегда найдется 3-5 элементов и более из числа супергруппы элементов-сорбатов, которые своим повышенным на 0,5-1,5 и более порядков содержанием «выдадут» (по сравнению с несорбирующей средой) свою первичную природу. (Порядок сорбционной емкости углеродистого вещества и гидроксидов железа примерно один и тот же, а имеющиеся различия в спектре сорбируемых элементов носят второстепенный характер.) По сравнению с ними осадочные карбонатные породы и карбонатные железные руды можно рассматривать в качестве несорбирующей среды. Кроме того, V, Cr, Ti, Mo, W, Au, As и ряд других элементов карбонатов не образуют и в этой форме концентрироваться не должны. Co и Ni образуют редкие карбонаты, но с карбонатами Ca, Mg, Fe и Mn не соосаждаются по причине низких кларков и более высоких производений растворимости. Образование карбонатов РЗЭ, Ag, Sb и других ограничено соответствующими месторождениями, т.е. средой с их резко повышенными концентрациями. Наконец, в карбонатах изоморфизм железа с другими элементами, кроме Ca, Mg и Mn, носит более ограниченный характер по сравнению с изоморфизмом железа в силикатах. Все эти особенности поведения элементов-сорбатов и логично использовать для разбраковки природы осадочных железных руд на гидроксидную и карбонатную формы.

Применению этого критерия благоприятствуют: 1) его независимость от геологического возраста, 2) часто наблюдаемая в железорудных сериях докембрия тесная пространственная связь железистых кварцитов с углеродистыми сланцами (Кривой Рог, УЩ [30], КМА, ВКМ и др.), 3) идентичная или по крайней мере близкая степень метаморфизма и 4) устойчиво высокий уровень концентрации элементов-сорбатов в осадочных углеродистых сланцах и гидроксидных железных рудах и, наоборот, устойчиво низкий уровень тех же элементов в карбонатных породах и карбонатных рудах.

Если осадочная природа углеродистых сланцев фанерозоя (и биогенная природа содержащегося в них углеродистого вещества) не вызывает сомнений, то осадочная природа углеродистых сланцев докембрия и заключенного в них углеродистого вещества не могут быть приняты безоговорочно по аналогии с фанерозойскими формациями. С точки зрения автора, об осадочной природе углеродистых сланцев докембрия свидетельствует свойственный им спектр элементов, накапливающихся в осадках путем адсорбции или образования труднорастворимых соединений в водной среде. Его (спектр)

отличает пространственное совмещение элементов, относящихся к различным геохимическим группам – литофильной, халькофильной и сидерофильной. Этим представлениям не противоречат: 1) постепенные переходы в разрезах углеродистых сланцев и карбонатных пород (гданцевская свита Криворожской серии (УЩ) и др.), 2) существенно углеродисто-серицитовый и углеродисто-карбонатный состав толщ (вне зон смятия и интенсивного метаморфизма, там же, и др.), который логично рассматривать как продукт низкотемпературного метаморфизма углеродистых сланцев фанерозоя осадочного генезиса, 3) наилучшая сохранность углеродистых сланцев в тех участках, где минимальны деструктивная тектоника и степень метаморфизма, и которые в наибольшей степени удалены от проявлений эндогенной активности – Центральное Криворожье (УЩ) и др., 4) нередко широкое площадное (региональное) распространение углеродистых сланцев (УЩ, ВКМ, БЩ и др.). В отличие от углеродистых сланцев осадочного происхождения размещение углеродистых метасоматитов контролируется тектоническими зонами смятия, будинажа и др. Им свойственны преимущественно линзовидная форма залежей, на порядок меньшие размеры, графит-ильменит-сульфидная, медно-никелево-графитовая, графит-платиноидная и др. минеральные ассоциации и специфический набор примесных элементов [216 и др.]. В частности, в углеродистых метасоматитах Приморья, связанных с базитовым магматизмом, концентрируются Ag, Cu, Co, Mn, Zn, As, Mo и некоторые другие элементы [216]. Для углеродистых метасоматитов Зап.Узбекистана характерен привнос Au, Ag, Cu, Ni, Co, W, Zn и Pb [118], а Ю.Урала – Cr, Ti, Mn, Zn и Cu докембрия, то в данном случае это не имеет принципиального значения.

Механизм концентрации элементов в осадочных гидроксидных железных рудах и углеродистых сланцах имеет много общего – адсорбция вплоть до образования труднорастворимых соединений с Fe (III) со связями по типу комплексообразования. В процессе метаморфизма происходит разрушение первичных связей, но условия последующего удержания элементов в этих породах резко различны. Дело в том, что, минеральные фазы, образующиеся в процессе метаморфизма гидроксидных железных руд (гетит, лепидокрокит, гематит, магнетит), обладают большой изоморфной емкостью (так, например, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Cr_2O_3 образуют непрерывную серию твердых растворов), что несомненно, будет способствовать вхождению в эти фазы не только элементов группы железа, но и ряда других элементов с близкими кристаллохимическими параметрами [142 и др.]. Напротив, малый ионный/атомный радиус углерода практически исключает эту форму вхождения элементов в продукты метаморфизма углеродистого вещества (графит и переходные к нему формы). Из сказанного выше следует, что если бы в составе ЖКФРД действительно имелись

метаморфизованные осадочные гидроксиды железа, они не могли бы содержать элементов-сорбатов сколько-нибудь меньше, чем метаморфизованные в такой же степени углеродистые сланцы. Соответственно для выяснения правомерности подобного подхода к расшифровке природы рудного вещества ЖКФРД автором было изучено распределение 11 элементов-сорбатов (РЗЭ как «один элемент») в гидроксидных осадочных железных рудах Малкинского (Россия), Эльтиген-Ортельского (Украина) и Акбаджа (Нигерия) месторождений, железистых кварцитах позднего архея (Костомукшское месторождение, БЩ) и раннего протерозоя (Криворожский железорудный район, УЩ; Стойленское месторождение КМА, ВКМ), карбонатных породах Криворожского железорудного района (УЩ), и углеродистых сланцах Криворожского и Костомукшского железорудных районов (УЩ и БЩ). Аналитическая часть работы выполнялась по аттестованным и утвержденным НСАМ методикам в ВИМСе и ГЕОХИ. Элементы группы железа и бор определяли количественным спектральным методом, частично – атомно-абсорбционным и инструментальным нейтронно-активационным методами, уран и торий – гамма-спектрометрическим, редкие земли, скандий, мышьяк и сурьму – инструментальным нейтронно-активационным методами. Воспроизводимость и правильность анализов контролировались повторными измерениями, в том числе разными методами с использованием отечественных и международных стандартных образцов горных пород. По степени надежности применяемые методики относятся в основном к 3-му классу точности: относительная ошибка анализов 10-20%. Результаты анализов вместе с литературными данными содержатся в табл. 3.60. Поскольку главная цель работы – выявление признаков предполагаемых гидроксидов железа в ЖКФРД, являющихся эффективными адсорбентами, за «нулевую» точку отсчета уровня концентрации элементов-сорбатов в последующем будет принято их содержание в «несорбирующей» среде – карбонатных

о Сопоставление данных, приведенных в этой таблице, позволяет сделать следующие выводы.

о 1. По сравнению с метаморфизованными известняками (и доломитами) – деметаморфизованные гидроксидные железные руды, обладающие большой сорбционной емкостью, характеризуются в целом резко повышенным – на 0,5-1,5 порядка и более – содержанием многих элементов-сорбатов. В первую очередь это относится к элементам группы железа (V, Cr, Co, Ni), которые почти не имеют исключений, особенно ванадий, а также мышьяку и редким землям. Другие элементы (Sb, U, Th, B, Sc) менее характерны, но среди них в зависимости от конкретных условий всегда выделяются элементы с резко повышенным содержанием.

в

о

р

о

Таблица 3.60

Содержание элементов-сорбатов в железистых кварцитах, углеродистых сланцах и гидроксидных железных рудах (поздний архей – фанерозой)

Породы/руды	Содержание элементов-сорбатов, г/т										
	V	Cr	Co	Ni	As	Sb	B	U	Th	TR	Sc
Железистые кварциты ¹	9,2	5,8	1,0	≤4	1,4	0,22	<10	<0,15	<0,5	14-17	0,82
То же ²	9,5	7,5	0,9	<4	1,8	0,43	<10	0,15	0,65	11	0,9
То же ³	16	12,8	2,6	10,6	3,3	0,74	<10	0,2	0,7	18-29	0,9-1,8
Углеродистые отложения ⁴	206	127	18	86							
Углеродистые сланцы ⁵		106	20	60	75	6,8	90		6,4	130-310	9,1
Графитистые сланцы ⁶	52	75	5,9	32							
Углеродистые сланцы ⁷	100	60	12	60	≤260	≤2,6	180	1,4	7,2	140	19,2
Морские оолитовые железные руды ⁸	>370	190	320	460	1270	6,7	≤10	1,5	9,0	600	<0,4
Озерно-морские бобовые железные руды ⁹	>370	>1650	105	>1500	62	0,9	300	3,9	3,5	61	1,9
Магнетит-оолитовые железные руды ¹⁰	>370	300	85	90			<10	4,3	19,5		
Минеттовые железные руды ¹¹	450	200	50	790	200		15-300				10-100
Лиманно-озерные железные руды ¹²	280-560		100-130	≤300-400	≤60				6,4-11	101-195	20,6-30,5
Марганцево-железные металлоносные осадки ¹³	>370	16	570	400->1500						>110	
Метаморфизованные известняки (и доломиты) ¹⁴	19	15	5	10	4	0,22	25	0,75	1,6	22	2,1

1. Криворожская серия, железисто-кремнистая формация, УЩ (PR₁). Составные и частные пробы, 840 м опробованного керна скважин. 2. Курская серия, железисто-кремнистая формация, ВКМ (PR₁). Стойленское месторождение. Составные пробы, 496 м опробованного керна скважин. 3. Гимольская серия, железисто-кремнистая формация, БЩ (AR₃). Костомукшское месторождение. Составные пробы, 160 м опробованного керна скважин. 4. Докембрий (Кривой Рог, УЩ; КМА и др.) [115]. 5. Криворожская серия, гданцевская свита, УЩ (PR₁). Составные и частные пробы, более 400 м опробованного керна скважин. Максимальное содержание углерода 9,38% на 75 м опробованного керна, скв. 6600, участок Город. 6. Гимольская серия, БЩ (AR₃). Костомукшское месторождение [241]. 7. Гимольская серия, железисто-кремнистая формация, БЩ (AR₃). Костомукшское месторождение. 5 частных проб общей мощностью 13,5 м опробованного керна скважин. Максимальное содержание углерода 2,67% на 3,3 м опробованного керна, скв. 229, разрез – север Центрального участка. 8. Керченский железорудный бассейн, Эльтиген-Ортельское месторождение, штуфные пробы табачных, коричневых и икряных руд (MZ). Республика Крым, Украина. 9. Лабино-Малкинская зона, Малкинское железорудное месторождение (MZ). Северный Кавказ. 10. Железорудное месторождение Акбаджа, Нигерия. 11. Железорудные месторождения Люксембурга, Англии, Франции и Германии [310, 341 и др.]. 12. Северное Приаралье, Казахстан (олигоцен) [94, 236]. 13. ВТП, депрессия Бауэра, станции 0574, 0578 и 602-02 (KZ): данные автора, по РЗЭ – данные Балашова [10]. 14. Криворожская серия, гданцевская и др. надрудные свиты, УЩ (PR₁). Составная проба, 1220 м опробованного керна скважин.

Содержание тех же элементов в железистых кварцитах вне зависимости от их абсолютного возраста (поздний архей – ранний протерозой) устойчиво ниже, чем в метаморфизованных в такой же степени карбонатных породах сравнения, а в пересчете на силикатно-рудное вещество – примерно на одном или близком уровне с означенными карбонатными породами.

3. Если бы в составе железистых кварцитов позднего архея и раннего протерозоя имелись разновидности, образовавшиеся из гидроксидов железа, они не могли бы содержать все элементы-сорбаты в количествах сколько-нибудь ниже их содержания в углеродистых сланцах, тем более – ниже их содержания в карбонатных породах.

Таким образом, анализ данных по распределению элементов-сорбатов в железистых кварцитах раннего докембрия (ранний протерозой – поздний архей), проведенный с использованием критерия негидроксидной природы рудного вещества в рамках железорудной осадочной системы, свидетельствует о том, что оксиды-гидроксиды железа никакого отношения к их образованию *не имели*.

. Литий-магниевое отношение как критерий карбонатной природы рудного вещества железисто-кремнистых формаций раннего докембрия

Изучение закономерностей распределения элементов в породах Гимольской железорудной серии (Карелия), предпринятое автором в 1974 г., привело к обнаружению в 1975 г. литий-магниевого эффекта – устойчивой связи величины литий-магниевого отношения с составом пород железисто-кремнистой формации и его закономерного изменения с изменением состава и сложения пород. В результате последующих исследований и анализа литературных материалов удалось, во-первых, довести этот эффект до ранга «критерия» дометаморфической и первичной природы рудного вещества ДЖКФ и, во-вторых, предложить теоретическое обоснование его возникновению в экзогенных железных рудах различного минерального состава и происхождения [58, 26, 29, 34 и др.].

Чтобы понять причины возникновения названного выше эффекта, уместно обратить внимание на следующие особенности минерального состава оксидно-гидроксидных железных руд, с одной стороны, и железисто-карбонатных – с другой: в первых гидроксиды и оксиды железа постоянно сопровождаются силикатами типа шамозита и др., во вторых карбонаты ассоциируют с кварцем (!), а не с силикатами. Соответственно эмпирически установлено, что литий охотно концентрируется в силикатах вплоть до образования собственных минеральных фаз (лепидолит, гольмквистит, сподумен и др.), но не входит в структуру карбонатов (и их сопровождающего низкотемпературного кварца). Такое поведение лития обусловлено рядом причин. При низких температурах в

зоне гипергенеза играют роль и законы изоморфизма, и сорбция лития глинами (особенно при наличии источника с его повышенным содержанием), и некоторые другие причины. Иллюстрацией последней формы концентрирования лития в силикатах являются гекториты – литиевые монтмориллониты, содержащие до 0,6% лития [7, 67]. При более высоких температурах вхождение лития в твердые фазы контролируется преимущественно законами изоморфизма. Именно в изоморфном состоянии находится, по-видимому, основная масса лития, как и многих других редких элементов, рассеянных в минералах-носителях и минералах-концентраторах. В числе последних, не считая собственных литиевых минералов, могут быть ставролит (максимально 0,59% лития, обычно не более 0,41% лития), биотит (до 0,61% лития), мусковит (до 0,68% лития), маргарит (до 0,3% лития) [201]. Кроме того, содержание лития до 0,1% и более обнаружено во многих минералах щелочных пегматитов, спидофиллите, магниевом арфведсоните, рибеките, лепидомелане, криптомелане и некоторых других [201 и др.].

Ион лития обладает сравнительно небольшими размерами: $r_{IV} = 0,59\text{Å}$, $r_{VI} = 0,74\text{Å}$ близкими к нему по размерам ионного радиуса элементами: магнием, железом (II), алюминием и некоторыми другими. В связи с разницей в зарядах ионов изоморфизм носит гетеровалентный характер. Схемы возможных вариантов изоморфного замещения перечисленных выше элементов литием подробно рассматриваются и оцениваются Н.А.Солодовым и др. [201], Б.Датроу и др. [282], и т.д. На основании имеющихся исследований считают, что в природных объектах преобладают замещения по типу:



В частности, этот вид изоморфизма в широких пределах осуществляется в ряду биотит-циннвальдит-лепидолит, а также в литиевых хлоритах, роговой обманке и турмалине. В железомagneзиальных слюдах также возможен изоморфизм путем замещения MgO на LiF или на LiOH [201] (установлено, что соединения MgO и LiF при кристаллизации образуют сходные формы и являются изоструктурными); в пироксенах, в частности, установлен изоморфизм по типу: $2\text{Mg}^{2+} \leftarrow \text{Li}^+ + \text{Sc}^{3+}$ [374].

В отличие от силикатов, литий не концентрируется в карбонатах – не только известняках, но и доломитах и др. В свое время это послужило Э.Хорстману основанием для вывода: «литий ... не входит в структуру кальцита и доломита» [322]. То же, как будет показано ниже, справедливо и для докембрийских известково-магнезиально-железистых метакarbonатов. Причины этого феномена точно не установлены. Наиболее вероятной из них являются крайне ограниченные возможности гетеровалентного изоморфизма в

карбонатах, например по приведенной выше схеме: как известно, алюминий собственных карбонатов не образует и только в сочетании со щелочными и щелочноземельными элементами – Na, Mg, Ca, реже Sr, Ba, а также Pb – он может встречаться в виде редких гидрокарбонатов – алюмогидрокальцита и др. Вероятно, определенное влияние на вхождение лития в магниевые и железистые карбонаты может также оказывать более высокая растворимость Li_2CO_3 ($\text{PP}_{\text{Li}_2\text{CO}_3} = 10^{-2,40}$ для t^0 18-25 $^{\circ}\text{C}$ [186]; для тех же условий

Поведение лития в сопутствующем карбонаты кварце определяется условиями его минералообразования [136]. Теоретически литий, с одной стороны, входит в структуру кварца, играя роль иона-компенсатора недостающего заряда при замещении Si^{4+} на Al^{3+} , составе газо-жидких включений. В последнем случае резко усиливается его связь с компонентами включений – Na, K, Ca и Mg. Количество неструктурного лития зависит от условий. Так, например, в кварце ряда месторождений западного склона Урала его количество оценивается величиной порядка 25-50% от его общего количества, но может достигать и значений порядка 65-100%.

Общий диапазон содержания лития в кварцах оценивается величиной порядка <0,02 до 220-230 $\cdot 10^{-4}\%$, но в кварцах осадочных пород, разных метаморфогенных образований, включая зеленосланцевые комплексы, метаморфических пород, безрудных метаморфогенно-гидротермальных жил содержание лития обычно не превышает

1

и лишь в редких случаях достигает (3-4) $\cdot 10^{-4}\%$. Поэтому карбонатные породы, свободные от примеси пелитового материала, должны быть устойчиво обеднены литием. Напротив, оксидно-гидроксидные железные (и марганцевые) руды за счет постоянной примеси силикатов и, частично, вероятно, за счет гидроксидов железа и марганца, которые, как установлено, также в значительной мере сорбируются литием, должны содержать к этому редкому элементу в виде примеси больше, чем карбонатные породы. При образовании смешанных карбонатов с Ca и Fe, и др., и образует свой собственный карбонат. Напротив, в процессе образования оксидно-гидроксидных железных руд магний как значительно более подвижный элемент активно отделяется от железа. Прекрасной иллюстрацией сказанному выше служит образование бобовых руд за счет перемива остаточных на Малкинском железорудном месторождении (Сев. Кавказ), табл. 3.61.

Поведение лития и магния в процессе переотложения остаточных железных руд коры выветривания Малкинского ультраосновного массива, Сев.Кавказ [29]

Тип железной руды	Содержание, %		$\frac{1000 \cdot \text{Li}}{\text{Mg}}$
	Li, 10^{-3}	Mg	
Остаточная руда (в коре выветривания ультраосновного массива)	5,2	3,13	1,7
Бобовая руда (за счет перемыва остаточных руд)	123	0,59	209
То же	129	0,33	390

Эти во многом противоположные тенденции в поведении лития и магния в осадочном процессе и должны привести к скачкообразному изменению величины Li-Mg отношения от карбонатных железных руд (низкие значения) к оксидно-гидроксидным и силикатным (высокие значения). Этот скачок логично использовать для реконструкции природы рудного вещества древних метаморфизованных железных руд экзогенного происхождения (карбонаты железа ÷ гидроксиды-оксиды и силикаты железа). Важно подчеркнуть, что поскольку в основе предлагаемого критерия лежат кристаллохимические (и физико-химические) свойства карбонатов и силикатов во всей области их существования, его применение не должно зависеть от геологического времени. Тем самым отпадает необходимость в поисках/разработке древних эталонов экзогенных железных руд.

В соответствии с поставленной задачей следует рассмотреть причины и особенности распределения лития и магния 1) в оксидно-гидроксидных железных рудах экзогенного происхождения и 2) в карбонатных осадочных породах, включая их железистые разновидности, и возможности использования Li-Mg отношения в качестве критерия карбонатной природы рудного вещества ЖКФРД, а затем проиллюстрировать реконструкционные возможности этого критерия на примере железисто-кремнистых формаций Кривого Рога, КМА, Костомукшского, Приимандровского и Южно-Омолонского железорудных районов раннего протерозоя и позднего архея.

Анализ пород и железных руд. Содержание лития и магния в породах и железных рудах определяли методами фотометрии пламени (литий), мокрой химии (магний) в ВИМСе и атомно-абсорбционным методом на двухлучевом спектрофотометре «Перкин элмер – 403» в ГЕОХИ. В последнем случае в качестве источников света использовались стандартные лампы с полыми катодами той же фирмы. Применяли стандартные горелки со щелями $120 \times 0,8 \text{ мм}^2$ для пламени «ацетилен – воздух». Стандартные растворы лития и магния готовили на основе хлоридов соответствующих элементов. Для устранения влияния железа и алюминия на определение магния вводили соли лантана в концентрации до 1 мг/мл La. Аналитическая линия Li 6708 \AA , Mg – 2852 \AA . Чувствительность определения

Li 0,03 мкг/мл, Mg – 0,01 мкг/мл; относительное стандартное отклонение результатов измерения соответственно 0,02 и 0,05.

Оксидно-гидроксидные осадочные железные руды (фанерозой – современные). Величина Li/Mg отношения в гидроксидно-оксидных железных (и марганцевых) рудах определяется, по-видимому, постоянно присутствующим примесным силикатным материалом. Наибольшее значение могут иметь следующие генетические формы кремния: обломочные силикаты и кварц, сингенетические и диагенетические силикаты. Рассмотрим влияние химического состава атмосферы (O₂, CO₂) на указанные выше формы.

В условиях кислородной атмосферы с низким содержанием углекислоты в экзогенных железных рудах возможны как обломочные, так и син- и диагенетические силикаты, и величина Li/Mg отношения явится функцией их состава, количественного соотношения, условий образования и т.п. Примерно то же будет иметь место и в случае бескислородной атмосферы, если содержание углекислоты также будет низким. В условиях кислородной атмосферы с повышенным-высоким содержанием углекислоты должно иметь место подавление сингенетических и отчасти – диагенетических силикатов (в зоне гипергенеза угольная кислота значительно сильнее ортокремневой, поэтому углекислотная атмосфера, создавая условия для активного разложения силикатов, одновременно будет препятствовать их образованию). Следовательно, величина Li/Mg отношения окажется в зависимости от соотношения этих элементов в обломочных силикатах. В случае бескислородной атмосферы при повышенном-высоком содержании углекислоты оксидно-гидроксидные железные руды не образуются. Таким образом, теоретически оксидно-гидроксидные железные руды должны всегда сопровождаться силикатами, с той разницей, что в одних случаях будут преобладать обломочные формы, тогда как в других смеси с различным соотношением обломочных, син- и диагенетических форм, и именно они будут определять величину Li/Mg отношения в железных рудах этого типа.

Реальные соотношения лития и магния в экзогенных оксидно-гидроксидных железных, марганцево-железных рудах, металлоносных осадках, конкрециях, яшмах, и т.д., а также гематит-гетитовой жильной руде и хлорит-магнетитовом скарне приведены в табл. 3.62 и иллюстрируются на рис. 3.36; в их числе результаты анализов на эти элементы 12 проб оксидно-гидроксидных железных руд и металлоносных осадков из четырех объектов от мезозоя до современной эпохи, и одна проба хлорит-магнетитового скарна – из месторождения Хеммерляйн (Германия), выполненных автором для более полной геохимической характеристики железных руд.

Таблица 3.62

Содержание Li и Mg в экзогенных оксидно-гидроксидных железных (и марганцево-железных – марганцевых) рудах и осадках, жильной и скарновой железных рудах (PhZ – современные)

Порода, № пробы, географическое положение, ссылка	Число анализов	Содержание, %		1000xLi
		Li, 10 ⁻³	Mg	Mg
Оксидно-гидроксидные железные руды (Люксембург, Франция и др.) [341]	12	<0,5-20	0,1 ÷ >7	1-18
Гематитовая руда, N 14 (Испания, Бильбао, Пасифик майн) [341]	1	<0,5	4,5	0,11
Оксидно-гидроксидные железные руды (СНГ, Нигерия) [58]	11	0,1-128,8	0,005-5,2	1,3-390
Марганцево-железные осадки (ВТП) [58]	1	2,17	1,88	1,2
Железо-кремниевые осадки (поднятие Маркус, Тихий океан) [242]	1	5,2	<0,05	>100
Оксидно-гидроксидные марганцевые руды (островодужный район ю-з части Тихого океана) [351]	45	68,0	1,7	40
Железо-марганцевые гидрогенные конкреции [274]		15,0	1,8	8,3
Оксидно-гидроксидные марганцевые руды (Галапагосское поднятие) [286]		10,0	1,6	6,3
Марганцево-железные микроконкреции в осадках Джорджиз-Бэнк [361]	1	8,7	1,2	7,3
«Чистые» лимониты и сульфаты железа у выходов источников, М, К-109,122, 123, 125-127 (районы вулкана Менделеева, о-ва Кунашир и Чирип, о. Итуруп) [122]	7	0,5-0,6	<0,05	>10
Гематитовые яшмы (мезозойские), Ар-70, Ар-104, Армения [122]	2	0,2-0,4	0,3-0,48	0,4-1,3
Кремнисто-железистая порода, оксидная, К-119 (район вулкана Чирип, о. Итуруп) [122]	1	1,1	0,54	2
Железистая порода, сульфатно-окисная, К-129ж (район вулкана Чирип, о. Итуруп) [122]	1	0,4	<0,05	>8
Гематит-гегитовая жильная руда, 1/7, (Шотландия) [330]	1	4,8	0,07	68,6
То же, 1/10	1	4,2	0,02	210
То же, 1/105	1	4,8	0,02	240
То же, 1/1	1	0,4	<0,01	>40
Хлорит-магнетитовый скарн, 22-Н1, (Хеммерляйн, Саксония: Германия)	1	1,4	0,30	4,7

В целом по объектам содержание лития в оксидно-гидроксидных железных (и марганцево-железных) рудах, осадках и т.д. составляет 0,1-128,8·10⁻³%, магния – подавляющем большинстве проб варьирует от 1,0 до 390, составляя в среднем величину $\geq 5,0$, и только в единичных пробах <1,0 (на долю исключений приходится около 5% проб, причем все они носят частный узкоспецифический характер; так, например, низкая величина отношения 1000Li/Mg в гематитовой руде типа Кампаниль железорудного месторождения Бильбао (Испания) – см. проба 14, табл. 3.62 – объясняется тем, что руды этого типа образовались за счет окисления гидротермальных (?) сидеритов [385]).

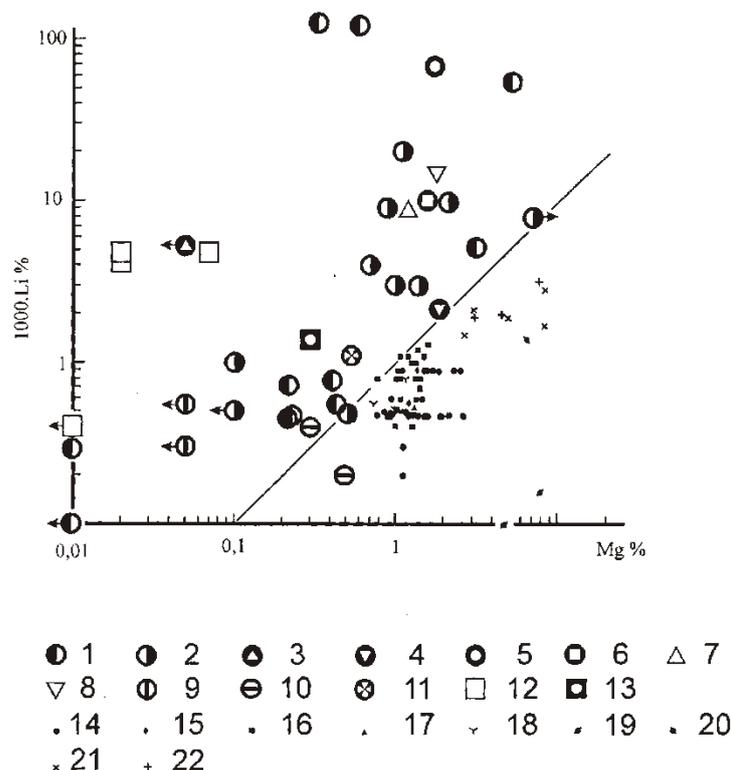


Рис. 3.36. Соотношение лития и магния в оксидно-гидроксидных железных отложениях областей наземного вулканизма, океанических конкрециях и металлоносных осадках, оксидно-гидроксидных железных рудах экзогенного происхождения, неощелоченных железистых кварцитах и различных по составу осадочных карбонатных породах.

1 – мезозойские оксидно-гидроксидные железные руды экзогенного происхождения (месторождения Эльтиген-Ортельское, Крым; Малкинское, Сев.Кавказ; Акбаджа, Нигерия) [58]; 2 – оксидно-гидроксидные железные руды экзогенного происхождения Европы (месторождения Франции, Люксембурга, и др.) [341]; 3 – железо-кремниевые отложения поднятия Маркус, Тихий океан [242]; 4 – марганцево-железные осадки ВТП [58]; 5 – оксидно-гидроксидные марганцевые руды (островодужный район юго-западной части Тихого океана [351]; 6 – оксидно-гидроксидные марганцевые руды района Галапагосского поднятия, Тихий океан [286]; 7 – марганцево-железные микроконкреции в осадках Джорджиз Бэнк [361]; 8 – железо-марганцевые гидрогенные конкреции [274]; 9 – «чистые» лимониты и сульфаты железа у выходов источников (районы вулканов Менделеева, о.Кунашир, и Чирип, о.Итуруп – Большая Курильская гряда) [122]; 10 – мезозойские гематитовые яшмы Армении [122]; 11 – кремнисто-железистая порода, окисная (район вулкана Чирип, о.Итуруп – Большая Курильская гряда [122]; 12 – гематит-гетитовая жильная руда, Шотландия [330]; 13 – хлорит-магнетитовая руда скарнового месторождения Хеммерляйн, Германия; 14 – нижнепротерозойские неощелоченные железистые кварциты Криворожской серии, Криворожский железорудный район, УЩ; 15 – нижнепротерозойские железистые кварциты Курской серии, Оскольский железорудный район КМА, ВКМ; 16 – верхнеархейские неощелоченные железистые кварциты Гимольской серии, Костомукшское месторождение/район, БЩ; 17 – верхнеархейские железистые кварциты Оленегорской серии, Приимандровский железорудный район, БЩ; 18 – верхнеархейские плейчатые железистые кварциты и массивные кварц-амфибол-магнетитовые руды, Верхнеомолонское месторождение, Южно-Омолонский железорудный район (Магаданская обл.); 19 – метаморфизованные сидерит-сидероплезитовые слои в железисто-кремнистой формации Криворожской серии, месторождения Новокриворожское, Б.Глееватка; 20 – сидероплезитовая жила в железистых кварцитах железисто-кремнистой формации Криворожской серии, месторождение Новокриворожское; 21 – метаморфизованные известняки (и доломиты) верхних свит Криворожской серии; 22 – известково-магнезиальные карбонатные породы Русской платформы [180]

Карбонатные породы и карбонатные железные руды. Теоретически экзогенные условия, благоприятные для формирования карбонатов, неблагоприятны для образования силикатов (см. выше). Именно поэтому в большинстве хомогенных карбонатных пород кремний присутствует в виде различных форм SiO_2 , давая или самостоятельные прослои – пласты кремней, или толщи кремнистых известняков и доломитов. Поскольку литий не замещает магний в карбонатах, поскольку формированию карбонатов благоприятствует подавление масс обломочного материала вообще (расцвет хомогенного карбонатонакопления приходится на эпохи пенепленизации областей денудации [8 и др.]) и поскольку в условиях углекислотной атмосферы хомогенные формы кремния представлены главным образом гелем низкой величине Li/Mg отношения в этой группе хомогенных осадков.

Ниже приведены литературные данные по распространенности лития и величине 1000Li/Mg отношения в карбонатных породах. Так, по В.Гольдшмидту [95], содержание лития в известняках $0,2 \cdot 10^{-3}\%$, по Э.Хорстману [322], $0,5 \cdot 10^{-3}\%$, по Л.Штроку [376], $2,8 \cdot 10^{-3}\%$. Расхождения в оценках распространенности лития в известняках Л.Штрока и Э.Хорстмана объясняются последним тем, что в анализировавшихся Л.Штроком образцах имелась, вероятно, примесь пелитового материала. Это следует иметь в виду и при использовании многих других аналитических данных, особенно в тех случаях, когда отсутствует детальная характеристика карбонатных пород. В работе Н.А.Солодова и др. [201] содержание лития в известняках и доломитах сгруппировано по следующему принципу (данные по содержанию магния не приводятся): в карбонатных породах неустановленного состава лития $0,07-5,3 \cdot 10^{-3}\%$ доломитизированных, и т.д. лития $0,23-16,0 \cdot 10^{-3}\%$, в среднем $1,91 \cdot 10^{-3}\%$ (109 образцов), в мергелях лития $0,33-18,0 \cdot 10^{-3}\%$, в среднем $3,36 \cdot 10^{-3}\%$ (78 образцов), в эдафогенных известковых илах лития $0,02-1,7 \cdot 10^{-3}\%$, в среднем $0,56 \cdot 10^{-3}\%$ (59 образцов). Наконец, крупное региональное обобщение по распределению лития и магния в неметаморфизованных карбонатных породах Русской платформы в зависимости от их тектонического положения и климатических условий образования выполнено А.Б.Роновым и др. [180]. По данным вышеназванных авторов (табл. 3.63), среднее содержание лития и магния в этой группе пород соответственно равно $2,4 \cdot 10^{-3}\%$ и $5,1\%$, и $1000\text{Li/Mg} = 0,5$ (нерастворимый остаток 17-19%). Из приведенных данных очевидно, что содержание лития и величина Li/Mg отношения в карбонатных осадочных породах в очень сильной степени зависят от присутствия нерастворимого осадка. Но и при таком его довольно высоком среднем содержании (20%), величина 1000Li/Mg отношения в карбонатных осадочных породах не должна сколько-нибудь существенно превышать 0,5 (кларковые значения в карбонатных осадочных породах,

основанные на анализе более чистого материала, соответственно равны: лития $0,5 \cdot 10^{-3}\%$, магния 4,7% [379] и $1000\text{Li}/\text{Mg} - 0,11$).

Таблица 3.63

Соотношение лития и магния в осадочных и осадочно-метаморфических карбонатных породах и карбонатных железных рудах

Объекты, способ опробования карбонатных пород и руд, № пробы, ссылки	Содержание, %		$\frac{1000\text{Li}}{\text{Mg}}$
	Li, 10^{-3}	Mg	
Русская платформа, гумидно-аридные карбонатные породы, штуфное, 10085 образцов (нерастворимый остаток 17-19%) [180]:			
лагунные	3,2	7,72	0,4
прибрежно-морские	1,9	3,05	0,6
пелагические	2,0	4,57	0,5
Айзенфельд, Зиген – Германия: сидеритовая руда, штуфное [341]	<0,5	1,0	<0,5
Криворожская серия, УЩ. Новокриворожское месторождение, карьер, К ₂ , метаморфизованный сидерит, штуфное, 10886	0,1	4,81	0,02
То же. Месторождение Б.Глееватка, карьер, К ₂ , метаморфизованный сидероплезит, штуфное, 10885	0,16	8,0	0,02
То же. Новокриворожское месторождение, карьер, К ₂ , метаморфизованные сидериты, штуфное (составная проба из 9 частных проб-слоев)	0,65	3,99	0,16
То же. Новокриворожское месторождение, карьер, К ₂ , сидероплезитовый прожилок в железистом кварците, штуфное, 35-80	1,4	6,43	0,2
То же. Верхние свиты, К ₃ ^{1,2} , метаморфизованные известняки (и доломиты), 32 пробы – 1220 м опробованного керна, 10384	1,9	5,0	0,4
То же. Верхние свиты, К ₃ ^{1,2} , метаморфизованный доломит, 11 м опробованного керна, 5811	1,7	8,40	0,2
То же. 29,5 м опробованного керна, 5866	2,9	8,40	0,3
То же. Верхние свиты, К ₃ ^{1,2} , метаморфизованные доломитсодержащие известняки, 33 м опробованного керна, 5902	1,5	2,68	0,56
То же. Верхние свиты, К ₃ ^{1,2} , метаморфизованные малоуглеродистые известняки (и доломиты), 287 м опробованного керна, 10080	2,16	3,05	0,7

В метаморфизованных карбонатных породах Ю.Лапландии (Финляндия) в среднем содержится $1,5 \cdot 10^{-3}\%$ лития [185].

В связи с тем, что ЖКФРД являются метаморфизованными образованиями, представлялось необходимым располагать геохимическими данными по известнякам, доломитам и железистым карбонатам аналогичного или близкого абсолютного возраста, тектонического положения и степени метаморфизма. Поэтому автором было проведено определение лития и магния в карбонатных породах и рудах Криворожской серии УЩ (см. в табл. 3.63). Там же помещены аналогичные данные по сидеритовой руде Айзенфельда, Германия [341]. Содержание обоих элементов и их отношение в метаморфизованных

известково-магнезиальных карбонатных породах Криворожской серии (около 1500 м опробованного керна скважин) соответственно равны $2,0 \times 10^{-3}\%$ лития и 4,7% магния, и в карбонатных породах Русской платформы по А.Б.Ронову и др. [180].

Симптоматично, что содержание лития и величина отношения 1000Li/Mg в магнезиально-железистых и железистых карбонатах той же серии оказались значительно ниже – соответственно (0,1-0,65) $10^{-3}\%$ и 0,02-0,16, что может служить указанием на относительно более отдаленные условия их отложения (если и первые, и вторые суть хемогенные осадки). Близкое 1000Li/Mg отношение получено С.Ландергреном для

и Таким образом, по величине Li/Mg отношения окисно-гидроксидные железные (и марганцевые) осадки и руды действительно контрастно отличаются от карбонатных пород, включая их железистые разновидности: в первых величина 1000Li/Mg , как правило, значительно больше 1,0 (в среднем $\geq 5,0$), во вторых $< 1,0$ (в среднем $\sim 0,5$). С точки зрения автора эти особенности окисно-гидроксидных железных (и марганцево-железных) руд экзогенного происхождения (устойчивая высокая величина Li/Mg отношения), с одной стороны, и карбонатных пород и карбонатных железных руд (устойчивая низкая величина Li/Mg отношения) – с другой, могут быть отнесены к категории их внутренних существенных признаков в рассматриваемой системе.

й Важно подчеркнуть, что эти показатели, как кристаллохимические, так и отчасти физико-химические, не зависят от геологического времени и, следовательно, могут быть применены к соответствующим объектам любого абсолютного возраста. Во внимание следует также принять, что процессы метаморфизма, по крайней мере на ранних ступенях их активизации, не должны значимо искажать выявленного различия: дело в том, что теоретически аккумуляция лития в карбонатных породах и карбонатных железных рудах возможна только с появлением в них силикатов, которые обычно не образуются ранее верхов фации зеленых сланцев. Практически это подтверждается данными по метаморфизованным карбонатным породам Криворожской серии (см. табл. 3.63) и Южной Лапландии (Финляндия) начальных стадия метаморфизма благоприятно для удержания в них лития, что и будет обеспечивать повышенную/высокую величину Li/Mg отношения в метаморфизованных рудах этого типа. В частности, высокие значения данного отношения установлены в скарновой флюорит-магнетитовой руде месторождения Хеммерляйн (4,7, см. табл. 3.62) и гематит-сеститовой жильной руде одного из районов Шотландии ($>40-240$, см. табл. 3.62).

л

ь

д

220

а

,

Впервые возможности Li/Mg критерия были продемонстрированы на породах Костомукшского железорудного района (С-3 Карелия [58]). В последующем аналогичные исследования проведены на породах Криворожского железорудного района (УЩ [26]) и породах железисто-кремнистых формаций КМА (ВКМ [34]), Приимандровского (БЩ) и Южно-Омолонского (ОКМ [48]) железорудных районов.

Реконструкция дометаморфической карбонатной природы рудного вещества железистых кварцитов Криворожского железорудного района, УЩ. В Криворожском железорудном районе изучение закономерностей распределения лития и магния проводилось в Криворожской структурно-формационной зоне и на Зеленовской аномалии в пределах Западной полосы магнитных аномалий. Для анализов на литий и магний были использованы пробы пород Криворожской серии, отобранные в разрезах на рудниках Ингулец, им. Фрунзе, Желтая Река и на участках Скелеватский-магнетитовый и Зеленовский. Саксаганские плагиограниты представлены средне-крупнозернистой разновидностью, вскрытые Октябрьским карьером, а подстилающие metabазиты отобраны на продолжении разреза уч. Скелеватский-магнетитовый и в ш. Северная (рудник им. Фрунзе). Наиболее детально анализировались железистые кварциты (62 анализа, более 900 м опробованного керна). Большинство других пород представлено преимущественно составными пробами (33 анализа). Всего анализами охвачено около 5400 м керна скважин и десятки штучных проб. Основные результаты содержатся в табл. 3.64 – данная работа

Содержание лития в породах Криворожской серии изменяется от 0,1 до $5,6 \cdot 10^{-3}\%$, магния – от $<0,12$ до 14,15%; отношение 1000Li/Mg от 0,1 (в железистых карбонатах 0,02) до ≥ 24 в слюдах.

2. Имеет место закономерная связь содержания лития и магния с минеральным составом пород железисто-кремнистой формации: чем выше содержание рудных минералов (сидерит/сидероплезит, магнетит, гематит), тем, как правило, ниже величина 1000Li/Mg отношения: сланце-кварциты и кварцито-сланцы – 1,24, малорудные сланце-кварциты – 0,75, железистые кварциты – 0,4 без щелочных амфиболов и 0,53 со щелочными амфиболами. Исключением являются железистые кварциты, содержащие щелочные амфиболы.

3. Содержание лития в железистых кварцитах варьирует от 0,47 до $5,6 \cdot 10^{-3}\%$, магния – от 0,77 до 2,63% (в 29 штучных пробах гематит-магнетитовых кварцитов месторождения Б.Глееватка от 0,63 до 1,37%); отношение 1000Li/Mg от 0,1 до 6,0. С геохимической точки зрения железистые кварциты естественно разделить на две группы: 1) железистые кварциты без щелочных амфиболов (90% всех железистых кварцитов) и

Таблица 3.64

Содержание лития и магния в породах Криворожской серии (К), подстилающих гранитах и метабазах, Криворожский железорудный район (УЩ)

Породы, № пробы (разрезы)	Свита, горизонт серии	Число проб и мощность опробованного керна, м	Содержание, %		$\frac{1000\text{Li}}{\text{Mg}}$
			Li, 10^{-3}	Mg	
1	2	3	4	5	6
Метабазиты (уч. Скелеватский-магнетитовый)		3 пробы, 186	3,7	3,31	1,1
Метабазиты (ш. Северная, рудник им. Фрунзе), 5999		1 проба, штуф	2,8	3,28	0,85
Плагиограниты (карьер Октябрьский), 5428/а		1 проба, штуф	2,4	$\leq 0,12$	$\geq 20,0$
Конгломерат, 5763	К ₁	1 проба, 29	0,9	$\leq 0,12$	$\geq 7,5$
Слюдистые гравелиты, 10063	То же	2 пробы, 11,5	0,9	$\leq 0,12$	$\geq 7,5$
Слюдиты, 10070	«	2 пробы, 1,8	2,8	$\leq 0,12$	$\geq 23,3$
Ставролит-слюдистые сланцы, 10068	«	3 пробы, 8	4,7	1,74	2,7
Филлиты, 10061	«	7 проб, 184	3,7	1,08	3,4
Актинолит-талковые сланцы, 10053	К ₁ (?)	3 пробы, 41	3,7	9,31	0,4
Тальковые сланцы, 10056	То же	5 проб, 167	2,4	14,15	0,2
Углеродистые сланцы, 10057	К ₂	6 проб, 90	4,2	2,16	1,9
То же, 5873	То же	1 проба, 20,5	2,8	0,33	8,4
Сланце-кварциты и кварцито-сланцы	«	25 проб, 668	2,8	2,26	1,24
Малорудные сланце-кварциты	«	27 проб, 476	1,4	1,87	0,75
Малорудный сланце-кварцит, 5728	К ₂ ^{1ж}	1 проба, 16	1,2	0,98	1,2
Малорудный кварцито-сланец, 5468	К ₂ ^{2с}	1 проба, 19	1,8	1,11	1,6
Рудник Ингулец (юг)					
Гематит-магнетитовые кварциты, 5355	К ₂ ^{5ж?}	1 проба, 64	0,47	1,22	0,4
Магнетитовые кварциты, 5354	К ₂ ^{4ж?}	1 проба, 34	0,47	1,58	0,3
Уч. Скелеватский-магнетитовый					
Сидероплезит-магнетитовые кварциты, 5780	К ₂ ^{4ж}	1 проба, 67	0,47	1,94	0,2
То же, 5781	То же	1 проба, 112	0,47	2,63	0,2
Сидероплезит-магнетитовые кварциты, 5782	К ₂ ^{4ж}	1 проба, 32	0,47	0,92	0,5
То же, 5783	То же	1 проба, 19	0,47	0,91	0,5

1	2	3	4	5	6
То же, 5784/а	«	1 проба, 10	0,9	1,56	0,6
То же, 5784/б	«	1 проба, 11	0,47	1,51	0,3
Гематит-магнетитовые кварциты, 5786	«	1 проба, 37	0,47	0,91	0,5
Сидероплезит-магнетитовые кварциты, 5799	K ₂ ^{2ж}	1 проба, 80	0,9	1,51	0,6
То же, 5799/а	То же	1 проба, 30,5	0,9	1,70	0,5
То же, 5800	«	1 проба, 15	0,47	1,89	0,2
Магнетитовые кварциты, 5801	«	1 проба, 35	0,9	2,26	0,4
Сидероплезит-магнетитовые кварциты, 5802	«	1 проба, 9	0,9	2,49	0,4
Рудник Фрунзе					
Сидероплезит-магнетитовые кварциты (содержат щелочные амфиболы), 8041	K ₂ ^{7ж}	1 проба, 12	1,9	1,28	1,5
Сидероплезит-магнетитовые кварциты, 8005	K ₂ ^{6ж}	1 проба, 6	0,47	1,28	0,4
То же, 8006	То же	1 проба 6	0,47	0,91	0,5
Гематит-магнетитовые кварциты, 8007	«	1 проба, 20	0,47	0,99	0,5
Сидероплезит-магнетитовые кварциты, 8008	«	1 проба, 14	0,9	1,10	0,8
То же, 8009	«	1 проба, 10	0,6	0,94	0,6
То же, 8010	«	1 проба, 11	0,5	0,86	0,6
То же, 8011	«	1 проба, 11	0,8	1,02	0,8
То же, 8013	«	1 проба, 22	0,47	0,77	0,6
То же, 8015	«	1 проба, 15	0,47	1,37	0,3
Сидероплезит-магнетитовые кварциты, 8005-8015 (кроме пробы 8007)	K ₂ ^{6ж}	10 проб, 117	0,5	1,16	0,4
Магнетитовые кварциты	K ₂ ^{5ж}	3 пробы, 42	0,9	1,86	0,5
Сидероплезит-магнетитовые кварциты, 10888	K ₂ ^{2ж}	1 проба, 50	0,2	1,12	0,2
Гематит-магнетитовые кварциты, 10087	То же	1 проба, 50.м	0,3	1,13	0,3
Рудник Желтая река					
Гематит-магнетитовые кварциты (содержат щелочные амфиболы), 5029	K ₂ ^ж	1 проба, 16	5,6	0,94	6,0
То же, 5026	«	1 проба, 14	1,9	1,09	1,7

1	2	3	4	5	6
То же, 5025	«	1 проба, 23	3,27	1,22	2,7
Магнетитовые кварциты (содержат щелочные амфиболы), 5023	«	1 проба, 19	3,27	1,18	2,8
Магнетитовые кварциты (уч.Зеленовский), 5401	K ₂ ^ж	1 проба, 15	0,6	1,47	0,4
Малорудные сланце-кварциты, 5821	K ₃	1 проба, 18	0,47	2,89	0,2
То же, 5820	То же	1 проба, 6	1,4	2,05	0,7
То же, 5872	«	1 проба, 6	0,9	6,89	0,1
Метаизвестняки (и доломиты), 10384	«	32 пробы, 1220	1,9	5,0	0,4
Известковистые метадоломиты, 5811	«	1 проба, 11	1,7	8,40	0,2
То же, 5866	«	1 проба, 29,5	2,9	8,40	0,3
Доломитсодержащие метаизвестняки, 5902	«	1 проба, 33	1,5	2,68	0,56
Малоуглеродистые доломитсодержащие метаизвестняки, 10080	«	9 проб, 287	2,16	3,05	0,7
Метасидероплезит, 10885	K ₂ ^{3-4с}	штуф	0,16	8,0	0,02
Метасидерит, 10886	То же	штуф	0,10	4,81	0,02
Сидероплезитовый прожилок в железистом кварците, 35-80	K ₂ ^{4ж}	Штуф	1,4	6,43	0,2
Углеродистые сланцы, 10050	K ₃	14 проб, 415	3,7	2,33	1,5
Сланцы, 10077/а	То же	8 проб, 255	4,2	3,21	1,3
Полимиктовые конгломераты, 10060	«	11 проб, 405	1,9	1,37	1,4
Гнейсы (уч.Зеленовский), 10078		7 проб, 325	4,2	3,00	1,4

2) железистые кварциты, их содержащие (10%). В железистых кварцитах первой группы содержание лития от 0,47 до 0,9·10⁻³%, магния от 0,77 до 2,63%; отношение 1000Li/Mg от 0,2 до 0,8. Чтобы исключить возможный пропуск железистых кварцитов оксидно-гидроксидной фации при объединении частных проб в составные на литий и магний были дополнительно проанализированы 29 частных штуфных проб гематит-магнетитовых (гематит – дисперсный) кварцитов составной пробы 10887 (см. табл. 3.64) второго железистого горизонта (K₂^{2ж}; отбор штуфных проб проводился в карьере № 1 месторождения Б.Глееватка, Центральное Криворожье). Необходимость более детального изучения именно железистых кварцитов с дисперсным гематитом диктовалась еще и тем, что эту разновидность железистых кварцитов многие исследователи относят к

практически неметаморфизованным первичным осадкам оксидно-гидроксидной фации [144, 171 и др.]. Результаты анализов показали: содержание лития в пробах варьирует от 0,47 до $0,9 \cdot 10^{-3}\%$, магния – от 0,63 до 1,37%; отношение 1000Li/Mg 0,3-1,0. Закон распределения Li/Mg отношения нормальный с параметрами: $\bar{X} = 0,57$, $S = 0,19$, $V = 0,33$. Следовательно, в соответствии с принятым выше критерием все железистые кварциты (точнее, речь идет о рудном веществе железистых кварцитов!), не содержащие щелочные амфиболы, включая гематит-магнетитовые кварциты с дисперсным гематитом горизонта $K_2^{2ж}$ месторождения Б.Глееватка (проба 10887, см. табл. 3.64) должны быть отнесены к продуктам метаморфизма железистых карбонатов. Ими слагается Центральное и Южное Криворожье, аномалия Зеленовская (90% от их общего количества).

Этому критерию не удовлетворяют железистые кварциты со щелочными амфиболами второй группы, слагающие Желтореченскую структуру (см. рис. 1.2) и единственный рудный пласт в составе 7-го железистого горизонта в разрезе рудника им. Фрунзе (в сумме 84 м опробованного керна). Содержание лития в этой разновидности железистых кварцитов варьирует от 1,9 до $5,6 \cdot 10^{-3}\%$, магния – от 0,94 до 1,28%; отношение 1000Li/Mg 1,5-6,0, в среднем 3,0. Поэтому формально они должны быть отнесены к оксидно-гидроксидным образованиям, поскольку величина литий-магниевого отношения в них существенно превышает предельной значение 1,0. Однако ранее (см. разделы 3.3.1.1-сорбционной емкости, был сделан диаметрально противоположный вывод о дометаморфической единой карбонатной природе рудного вещества железистых кварцитов вне зависимости от их минерального состава. Как быть в этом случае с интерпретацией природы рудного вещества железистых кварцитов, содержащих щелочные амфиболы? Предпочтение должно быть отдано, очевидно, данным, полученным методами сорбционной емкости: во-первых, их два, во-вторых, они основаны на использовании элементов с гораздо меньшей подвижностью в процессах метаморфизма по сравнению с литием – щелочным элементом. Симптоматично, что железистые кварциты со щелочными амфиболами отличаются от железистых кварцитов без щелочных амфиболов только содержанием лития (калия и натрия), тогда как по содержанию магния (рис. 3.37) и элементов-сорбатов они являются полными геохимическими эквивалентами. В-третьих, в соответствии с реконструкцией фациального профиля пород, слагающих железисто-кремневые формации, все железистые кварциты вне зависимости от их минерального состава на фациальном профиле занимают одно и то же место Это главное! В качестве второстепенных признаков можно привести следующие: 1) все железистые кварциты независимо от их минерального состава характеризуются одним и тем же тонкослоистым

сложением, 2) железистые кварциты со щелочными амфиболами размещаются, как правило, на выклинивании рудных тел – там, где с наибольшей активностью проявляются процессы гранитизации, мигматизации, метасоматоза, 3) как будет показано ниже, литий-магниевое отношение в железистых кварцитах со щелочными амфиболами определяется величиной этого отношения в щелочных амфиболах, 4) признаки замещения в железистых кварцитах куммингтонита/грюнерита и роговых обманок щелочными амфиболами свидетельствуют об их образовании на регрессивной стадии метаморфизма; и т.д.

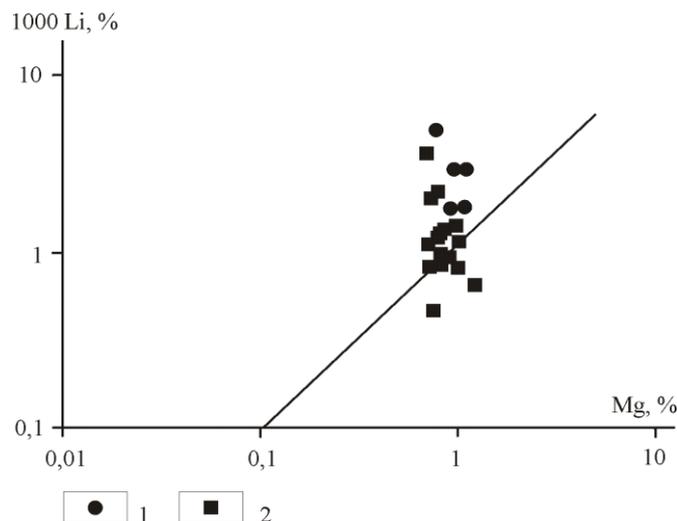


Рис. 3.37. Соотношение лития и магния в щелочноамфиболовых железистых кварцитах [29]
 1 – железистые кварциты Криворожской серии, PR₁ (Криворожский железорудный район, УЩ);
 2 – железистые кварциты Гимольской серии, AR₃ (Костомукшский железорудный район, БЩ)

4. Результаты анализов (см. табл. 3.64) показывают, что содержание лития как в денудированных породах фундамента (Саксаганские плагиограниты, метабазиты), так и в подстилающих породах нижней свиты Криворожской серии (алюмосиликатные сланцы и др.) в среднем на полпорядка выше, чем в железистых кварцитах, следовательно ни о каком дефиците лития в древнем Криворожском бассейне седиментации говорить не приходится. В тех же породах содержание силикатов, концентраторов лития, меняется практически от 100% в некоторых типах слюдитов до 0% в мономинеральных кварцитах и некоторых разновидностях железистых кварцитов, но, поскольку критерием является отношение лития к магнию, которое не зависит от содержания силикатов и, следовательно, ставит все породы в этом смысле в равное положение, и поскольку все они метаморфизованы примерно в одинаковой степени, выявленные широкие вариации литий-магниевого отношения в породах Криворожской серии обусловлены, очевидно, первичными различиями, а не метаморфизмом. Это, в частности, исключает гипотезу тотального избирательного выноса лития в процессах метаморфизма литийсодержащих пород, например, предполагаемых исследователями оксидно-гидроксидных осадков.

Последнее находит подтверждение и в высоком содержании лития в ставролитослюдистых сланцах (4,7-10-3%, пр. 10068), и в повышенной величине в них литий-магниевого отношения (2,7).

Уже отмечавшейся особенностью пород верхних свит Криворожской серии является широкое распространение в них карбонатных пород с низкой величиной литий-магниевого отношения (0,4). Однако и другие породы тех же свит (сланцы, гнейсы, и др.) характеризуются резко пониженной величиной этого отношения (1,3-1,4, см. табл. 3.64). Все это, вместе взятое, свидетельствует о существенном вкладе в их первичный состав известково-магнезиальных карбонатов. С точки зрения величины литий-магниевого отношения породы верхних свит Криворожской серии (0,8) эквивалентны породам железисто-кремнистой формации той же серии (0,87).

Средневзвешенная величина 1000Li/Mg отношения для пород Криворожской серии равна серии в целом свидетельствует о широком участии карбонатов в осадкообразовании раннего протерозоя.

Реконструкция дометаморфической карбонатной природы рудного вещества железистых кварцитов Костомукшского железорудного района. В Костомукшском районе изучение закономерностей распределения лития и магния проводилось главным образом на Центральном участке месторождения (23 профиль, см. рис. 1.4) и на аномалии Западные отвалы (профиль 22,5, см. рис. 3.1). Кроме того, на эти элементы были дополнительно проанализированы граниты основных формационных типов, кварцевые плагиопорфиры – субсогласные и секущие тела в железорудных структурно-формационных зонах, лептиты, их предполагаемые метаморфизованные аналоги, и диабазы. В общей сложности 132 анализами на литий и магний охвачено свыше 1900 м опробованного керна, ряд минералов и штучных проб магматических пород, которые были сгруппированы в следующие основные типы: лептиты, кварц-биотитовые сланцы, углеродистые сланцы, сланце-кварциты и кварцито-сланцы, малорудные сланце-кварциты и железистые кварциты. В свою очередь, железистые кварциты были разделены на ряд разновидностей: магнетитовые без щелочных амфиболов, магнетитовые со щелочными амфиболами и гематит-магнетитовые, в которых щелочные амфиболы всегда присутствуют. Результаты анализов приведены в табл. 3.65 и 3.66. Эти данные позволяют сделать следующие выводы о закономерностях распределения лития и магния в перечисленных выше породах.

Таблица 3.65

Содержание лития и магния в породах Гимольской и Контоксской серий, и магматических породах Костомукшского железорудного района, БЦ [58]

Порода, № пробы	Месторождение/ аномалия	Число проб и мощность опробован- ного керна, м	Содержание, %		<u>1000Li</u> Mg
			Li, 10 ⁻³	Mg	
1	2	3	4	5	6
Плагиогранит, 10380		Штуф	1,1	0,73	1,6
Плагиомикроклиновый гранит, 10382		То же	5,0	0,18	28,0
Микроклиновый гранит, 10381		«	1,4	0,18	8,0
Кварцевые плагиопорфиры	Костомукшское, Зап.отвалы	5 проб, 87	<u>1,7*</u> 0,8-2,2	<u>0,33</u> 0,20-0,64	<u>5,1</u> 3,4-7,1
Лептиты	Зап.отвалы	2 пробы, 167	<u>2,5</u> 1,9-2,6	<u>0,54</u> 0,27-0,57	<u>4,7</u> 4,6-6,8
Кварц-биотитовые сланцы, 10105	Зап.отвалы	1 проба, 6,5	4,0	0,74	5,4
Кварц-биотитовые сланцы	Костомукшское, Зап.отвалы	12 проб, 501	<u>3,5</u> 1,3-4,1	<u>1,26</u> 0,68-1,66	<u>2,7</u> 1,5-4,1
Гранат-амфибол- биотитовые кварцито- сланцы	Костомукшское	6 проб, 8,4	<u>3,8</u> 1,9-4,8	<u>1,51</u> 0,95-1,67	<u>2,5</u> 1,2-3,6
Биотитовык сланцы	То же	4 пробы, 2,1	<u>3,0</u> 1,3-7,8	<u>1,07</u> 0,82-1,44	<u>2,8</u> 1,6-5,4
Магнетит-амфиболовые сланцы	Костомукшское, Зап.отвалы	3 пробы, 28	<u>2,8</u> 1,4-3,0	<u>1,10</u> 1,03-1,25	<u>2,5</u> 1,4-2,7
Углеродистые сланцы	Костомукшское	2 пробы, 56	<u>1,9</u> 1,6-2,2	<u>0,96</u> 0,80-1,13	<u>2,0</u> 2,0-2,0
То же (биотитизированные, хлоритизированные)	То же	14 проб, 79	<u>2,6</u> 1,2-9,3	<u>1,29</u> 0,73-1,65	<u>2,0</u> 0,9-5,8
Грюнеритовые кварцито-сланцы	«	2 пробы, 4,3	<u>1,6</u> 0,8-2,0	<u>1,42</u> 1,35-1,56	<u>1,1</u> 0,5-1,5
Гранат-амфиболовые кварцито-сланцы, 10124	Зап.отвалы	1 проба, 1,5	0,8	1,40	0,6
Кварцито-сланцы в зонах смятия	Костомукшское	3 пробы, 5,3	<u>3,1</u> 2,8-4,0	<u>1,51</u> 1,07-1,64	<u>2,1</u> 2,0-3,7
Сланце-кварциты:	Костомукшское	10 проб, 75	<u>1,7</u> 0,3-3,2	<u>1,21</u> 1,10-1,34	<u>1,4</u> 0,3-2,4
а) с прослоями кварц- биотитовых сланцкв		3 пробы, 7	<u>2,6</u> 2,0-3,2	<u>1,26</u> 1,10-1,34	<u>2,1</u> 1,6-2,4
б) с прослоями грюнеритовых сланцев		7 проб, 68	<u>1,7</u> 0,3-2,8	<u>1,20</u> 1,10-1,25	<u>1,4</u> 0,3-2,2
Малорудные сланце- кварциты:	Костомукшское, Зап.отвалы	16 проб, 300	<u>1,5</u> 0,5-2,4	<u>1,34</u> 0,64-1,99	<u>1,1</u> 0,3-1,7
а) грюнерита менее 50% от суммы амфиболов		9 проб, 244	<u>1,7</u> 0,8-2,3	<u>1,36</u> 0,64-1,79	<u>1,3</u> 0,5-1,7
б) грюнерита более 50% от суммы амфиболов		7 проб, 56	<u>0,8</u> 0,5-2,4	<u>1,30</u> 1,00-1,99	<u>0,6</u> 0,3-1,4
Железистые кварциты:	Костомукшское, Зап.отвалы	41 проба, 581	<u>0,8</u> 0,1-3,3	<u>1,19</u> 0,77-1,59	<u>0,7</u> 0,1-3,9
а) магнетитовые без щелочных амфиболов	То же	18 проб, 444	<u>0,7</u> 0,1-1,3	<u>1,24</u> 0,77-1,59	<u>0,6</u> 0,1-1,0

1	2	3	4	5	6
а) в том числе существенно грюнеритовые	«	4 пробы, 98	<u>0,7</u> 0,6-1,2	<u>1,33</u> 1,27-1,42	<u>0,5</u> 0,45-0,9
б) магнетитовые и гематит-магнетитовые со щелочными амфиболами	«	23 пробы, 138	<u>1,3</u> 0,5-3,3	<u>0,99</u> 0,83-1,46	<u>1,3</u> 0,5-3,9
Диабазы и метадиабазы, 10197	Костомукшское	1 проба, 4,5	7,0	9,42	0,7
Тальковые и актинолитово-тальковые сланцы	Костомукшское, Зап.отвалы	2 пробы, 22	<u>1,5</u> 1,5-1,6	<u>16,30</u> 16,0-18,0	<u>0,1</u> 0,1-0,1

В числителе – средневзвешенное значение, в знаменателе – размах содержания

Таблица 3.66

Содержание лития и магния в железистых кварцитах Костомукшского района, сгруппированных по объектам, стратиграфическому положению и минеральному составу

Объекты анализа (железистые кварциты)	Число проб и мощность опробованного керна, м	Содержание, %		<u>1000Li</u> Mg
		Li, 10 ⁻³	Mg	
Аномалия Зап.отвалы: только магнетитовые кварциты	2 пробы, 31,5	<u>1,3*</u> 1,2-1,3	<u>1,54</u> 1,37-1,59	<u>0,8</u> 0,8-0,9
Костомукшское месторождение: магнетитовые и гематит-магнетитовые кварциты	39 проб, 550	<u>0,8</u> 0,1-3,3	1,17 0,77-1,48	<u>0,7</u> 0,1-3,9
Надрудная толща:	20 проб, 211	<u>0,9</u> 0,1-3,3	<u>1,11</u> 0,77-1,48	<u>0,8</u> 0,1-3,9
а) то же, без щелочных амфиболов	11 проб, 160	<u>0,8</u> 0,1-1,1	<u>1,15</u> 0,77-1,48	<u>0,7</u> 0,1-1,0
а) то же, со щелочными амфиболами	9 проб, 51	<u>1,4</u> 0,7-3,3	<u>0,98</u> 0,85-1,46	<u>1,4</u> 0,5-3,9
Основная рудная залежь:	19 проб, 339	<u>0,7</u> 0,4-1,5	<u>1,20</u> 0,83-1,33	<u>0,6</u> 0,3-1,5
б) то же, без щелочных амфиболов	5 проб, 253	<u>0,55</u> 0,4-1,0	<u>1,27</u> 1,0-1,33	<u>0,5</u> 0,3-0,8
б) то же, со щелочными амфиболами	14 проб, 86	<u>1,2</u> 0,5-1,5	<u>0,99</u> 0,83-1,17	1,2 0,6-1,5
Костомукшское месторождение и аномалия Зап.отвалы – железистые кварциты (все минеральные разновидности)	41 проба, 581	<u>0,8</u> 0,1-3,3	<u>1,19</u> 0,77-1,59	<u>0,7</u> 0,1-3,9

В числителе – средневзвешенное значение, в знаменателе – размах содержания

Содержание лития в породах железорудных разрезов варьирует от 0,1 в железистых кварцитах до 9,3-10-3% в измененных углеродистых сланцах, содержание магния – от 0,20 в кварцевых плагиопорфирах до 18,0% в тальковых сланцах; литий-магниевое отношение изменяется от 0,1 в железистых кварцитах и тальковых сланцах до 7,1 в кварцевых

плагнопорфирах (еще более высоким отношение этой пары элементов оказалось в микроклиновых и плагномикроклиновых гранитах района – 8,0 и 28,0 соответственно).

2. По величине литий-магниевого отношения лептиты (4,7) стоят ближе к кварцевым плагнопорфирам (5,1), чем к кварц-биотитовым сланцам (2,7). В то же время по этому признаку кварцевые плагнопорфиры (5,1) и лептиты (4,7) контрастно отличаются от плагногранитов Костомукшского района (1,6).

3. Содержание лития в предполагаемых осадочных породах изменяется от 0,1 в железистых кварцитах до $9,3 \cdot 10^{-3}\%$ в измененных углеродистых сланцах, содержание магния – от 0,64 % в малорудных сланце-кварцитах до 1,99% также в малорудных сланце-кварцитах; отношение 1000Li/Mg варьирует от 0,1 в железистых кварцитах до 5,8 в измененных углеродистых сланцах. В породах железисто-кремнистых формаций величина литий-магниевого отношения закономерно уменьшается по мере увеличения в породах количества рудных минералов (магнетита и гематита): в сланце-кварцитах и кварцито-сланцах 1,5, в малорудных сланце-кварцитах 1,1, в железистых кварцитах 0,7.

4. Содержание лития в железистых кварцитах изменяется от 0,1 до $3,3 \cdot 10^{-3}\%$, магния – от 0,77 до 1,59%; отношение 1000Li/Mg варьирует от 0,1 до 3,9. В соответствии с особенностями минерального состава и распределения лития железистые кварциты разделены на две геохимически различные группы: 1) магнетитовые кварциты без щелочных амфиболов (76% общей мощности опробованных железистых кварцитов, 2) магнетитовые и гематит-магнетитовые кварциты со щелочными амфиболами (24% общей мощности опробованных железистых кварцитов). В первых содержание лития

1

%, магния – 0,77-1,59%; отношение 1000Li/Mg 0,1-1,0. Распределение значений этого

о

т

н

о

ш Сама же величина литий-магниевого отношения в железистых кварцитах определяется соотношением этой пары элементов в силикатах – главным образом амфиболах (табл. 3.67): в ранних амфиболах – куммингтоните-грюнерите 1000Li/Mg отношение 0,07-0,2, что в соответствии с изложенными выше представлениями может служить геохимическим указанием на их генезис за счет железистых карбонатов, в более поздних амфиболах – роговых обманках и щелочных амфиболах, образующихся главным образом по минералам ряда куммингтонита-грюнерита, содержание лития значительно

выше – $1,6-5,3 \cdot 10^{-3}\%$, выше и величина литий-магниевого отношения – $0,7-0,8$ и, судя по анализам железистых кварцитов, еще выше.

Таблица 3.67

Содержание лития и магния в некоторых типах железистых кварцитов и слагающих их амфиболах Костомукшского месторождения [30]

№ пробы	Породы и минералы	Содержание, %		$\frac{1000Li}{Mg}$
		Li, 10^{-3}	Mg	
10282	Железистый кварцит со щелочным амфиболом	0,9	1,19	0,8
10282	Щелочной амфибол	5,3	6,80	0,8
10411	Железистый кварцит	0,8	1,42	0,6
10295	Грюнерит одной из двух частных проб составной пробы 10411	0,3	4,07	0,07
10162	Малорудный сланце-кварцит	2,35	2,01	1,2
10162	Грюнерит	0,80	4,28	0,2
10371	Железистый кварцит	1,1	1,48	0,7
10371	Роговая обманка	1,6	2,28	0,7

Железистые кварциты Надрудной толщи (или Толщи переслаивания) характеризуются несколько более высоким содержанием лития и большей величиной литий-магниевого отношения по сравнению с железистыми кварцитами Основной рудной залежи (см. табл. 3.66), что является следствием некоторой разницы в содержании (и составе) силикатов.

6. По величине литий-магниевого отношения ($0,7$) железистые кварциты являются близкими аналогами диабазов ($0,7$), от которых они отличаются, однако, существенно более низким содержанием лития и магния, и, напротив, более высоким содержанием железа.

7. Породы, подстилающие железисто-кремнистые формации и вмещающие железистые кварциты, характеризуются кларковым или близким к кларковому содержанием лития, что исключает в качестве причины резкого дефицита лития и низкой величины литий-магниевого отношения в железистых кварцитах отсутствие этого элемента в рудообразующей системе.

8. В соответствии с предложенным критерием ($1000Li/Mg$) железистые кварциты нормальной щелочности, составляющие для Центрального участка Костомукшского месторождения порядка 76% их общего количества, должны быть отнесены к продуктам метаморфизма (кремнисто-)железистокарбонатного материала ($0,1-1,0$, в среднем $0,6$). Этому критерию ($1000.Li/Mg \leq 1$) удовлетворяет еще около 10% железистых кварцитов (из оставшихся 24%), в составе которых щелочные амфиболы играют второстепенную роль по сравнению с роговыми обманками и куммингтонитом/грюнеритом. Наконец, последние 14% с величиной отношения $1000Li/Mg > 1,0$ до $3,9$ формально должны быть отнесены к продуктам метаморфизма оксидно-гидроксидного осадка. Однако этому противоречат данные, полученные на основе применения двух критериев сорбционной емкости (см. разделы 3.3.1 и

2.). В этой ситуации, как и в случае с железистыми кварцитами Криворожской серии, предпочтение должно быть отдано интерпретации, основанной на критериях именно сорбционной емкости (т.е. что железистые кварциты – продукты метаморфизма (кремнисто-) железистокарбонатного материала): во-первых, критериев два и они основаны на свойствах элементов, гораздо более устойчивых к метаморфизму, нежели литий, во-вторых, железистые кварциты со щелочными амфиболами приурочены преимущественно к участкам выклинивания железисто-кремнистых формаций – там, где активизируются процессы гранитоидного магматизма, мигматизации и метасоматоза, в-третьих, на фациальном профиле формации железистые кварциты со щелочными амфиболами занимают одно и то же в-четвертых, анализ структурных взаимоотношений минералов в железистых кварцитах показывает, что щелочные амфиболы более поздние (регрессивные) образования и т.д.

Выяснить природу щелочности железистых кварцитов важно не только в целях характеристики их метаморфизма и генезиса, но и потому, что с ощелачиванием в ряде железисто-кремнистых формаций раннего докембрия связана рудная минерализация. Как известно, химически литий наиболее близок к натрию и в железистых кварцитах он преимущественно концентрируется в щелочных натрий-магниевых амфиболах (см. табл. 3.67).

Последние, как мы уже заметили, образуются на относительно поздней стадии метаморфизма, главным образом по более ранним амфиболам – куммингтониту-грюнериту и роговым обманкам [137, данная работа и др.]. Принимая во внимание вышесказанное, а также тесную связь лития с натрием в пневматолито-гидротермальных процессах, естественно предположить, что литий привнесен в железистые кварциты вместе с натрием. Однако привнос натрия в железистые кварциты Гимольской серии на Центральном участке Костомукшского месторождения отрицается Ю.И.Лазаревым [137] и, основываясь на тех же данных, еще рядом исследователей [241]. Так, по Ю.И.Лазареву, ощелачивание вызывалось не столько изменением содержания щелочей и оснований, сколько изменением их химического потенциала вследствие изменения внешних условий метаморфизма – температуры и давления: «...щелочно-амфиболовые кварциты не содержат повышенного количества щелочей и натрия, так что различия средних составов не прослеживаются при непосредственном сравнении индивидуальных анализов. В некоторых щелочно-амфиболовых кварцитах химическим анализом обнаружены только

л В связи с этим автором было проведено специальное изучение закономерностей распределения натрия в тех же самых пробах железистых кварцитов Центрального участка Костомукшского месторождения [58]. Содержание натрия оказалось следующим: в

железистых кварцитах без щелочных амфиболов 0,03-0,33%, в среднем, с учетом их мощности в разрезе, 0,18% (18 проб, 444 м опробованного керна), в железистых кварцитах со щелочными амфиболами 0,32-0,85%, в среднем, с учетом их мощности в разрезе, 0,63% (23 пробы, 138 м опробованного керна). В единичных пробах железистых кварцитов без щелочных амфиболов содержание натрия действительно такое же, как и в железистых кварцитах со щелочными амфиболами, или даже несколько выше. Объясняется это тем, что как количество щелочных амфиболов и содержание в них натрия, так и соотношение кварцитах варьирует в известных пределах. Поэтому в железистых кварцитах без щелочных амфиболов, но с общим высоким содержанием цветных, натрия может оказаться и оказывается больше, чем в железистых кварцитах со щелочными амфиболами, но при условии, например, его низкого содержания.

Таким образом, во-первых, среди 23 проанализированных проб железистых кварцитов со щелочными амфиболами нам не удалось обнаружить ни одной, в которой содержание натрия было бы «в следах», во-вторых, средневзвешенное содержание натрия в железистых кварцитах со щелочными амфиболами (0,63%) в 3,5 раза выше, чем в железистых кварцитах без щелочных амфиболов (0,18%). Имея это в виду, а также проявление ощелачивания на поздней стадии метаморфизма железистых кварцитов Гимольской серии [137, 241, данная работа], можно считать, что ощелачивание и в данном случае явилось следствием привноса щелочей. Кстати, Ю.И.Лазарев для Южного участка (Южного выклинивания) того же месторождения не только допускает привнос щелочей (калия и натрия), но и оценивает его довольно значительной величиной – 1-2% [137].

К сказанному выше уместно добавить следующее: 1) признаки постепенного увеличения содержания щелочей в железистых кварцитах нормальной щелочности фиксируются уже на прогрессивной стадии метаморфизма по мере замещения куммингтонита-грюнерита роговыми обманками (см. табл. 3.67), поэтому признаки замещения ранних нещелочных амфиболов поздними щелочными естественно связывать с продолжающимся привносом щелочей на стадии регрессивного метаморфизма, 2) повышенная величина литий-магниевого отношения в «щелочных» железистых кварцитах создается за счет более высокого содержания лития (см. табл. 3.65 и 3.66), тогда как содержание магния в железистых кварцитах едино и не зависит от их щелочности, 3) вне зависимости от щелочности все железистые кварциты едины в текстурном отношении – все они (средне-)тонкослоистые образования с одним и тем же соотношением кварцитовых и силикатно-рудных слоев, 4) самое главное – они едины с точки зрения элементной геохимии; единственное исключение – литий.

Аналогичные исследования, но с меньшей детальностью, проводились еще в трех железорудных районах.

Курская магнитная аномалия (КМА). На КМА исследования были развернуты на Стойленском месторождении и фрагментарно – на некоторых других объектах. Результаты анализов железистых кварцитов, сланце-кварцитов, кварцито-сланцев и доломитов сведены в табл. 3.68 [34].

Железистые кварциты Стойленского месторождения, представленные (мартиито-) магнетитовой разновидностью, являются полными аналогами железистых кварцитов Центрального Криворожья: содержание лития $0,5-0,9 \cdot 10^{-3}\%$, магния 1,24-2,16%; 1000Li/Mg 0,2-0,7, в среднем 0,3 (493 м опробованного керна). Такие же или близкие значения литий-магниевого отношения получены для сидерит-магнетитовых кварцитов Висловского месторождения (0,3-0,6, пробы 30- и 31-86, см. табл. 3.68) и существенно магнетитовых кварцитов с признаками умеренного ошелачивания Воронежского месторождения (0,6-0,75, пробы С-4/345 и С-7/420, см. табл. 3.68). Поэтому в соответствии с предложенным выше критерием (1000Li/Mg) все проанализированные железистые кварциты отнесены к продуктам метаморфизма (кремнисто-) железистокарбонатных осадков.

Как и в других железорудных районах, куммингтонитовые сланцы характеризуются аномально низкой величиной литий-магниевого отношения – 0,1 (проба 6091/1, см. табл. карбонатного материала).

В частности, такая же низкая величина отношения 1000Li/Mg получена для доломитов Белгородского района КМА – 0,1-0,15 (пробы 37, 38, 40/1 и 40/2, см. табл. 3.68). Однако в целом переход к грубослоистым сланце-кварцитам и кварцито-сланцам сопровождается возрастанием литий-магниевого отношения, которое в среднем принимает значения порядка 1,2-1,4. Таким образом, и здесь выдерживается закономерная связь величины литий-магниевого отношения с составом пород и их сложением.

Приимандровский железорудный район. В этом районе исследования проводились на трех месторождениях: крупном Оленегорском и двух мелких – им. XV-летия Октября и им. проф. Баумана. На литий и магний были проанализированы главным образом составные пробы железистых кварцитов, малорудных сланце-кварцитов, различных по составу сланце-кварцитов и кварцито-сланцев, а также пробы гнейсов, амфиболитов лежащего бока Оленегорской залежи и мономинерального куммингтонита из куммингтонитового прослоя в составе кварцито-сланцев этого же месторождения.

Таблица 3.68

Содержание лития и магния в породах Курской магнитной аномалии (КМА)

Порода, № пробы	Число проб, опробование	Содержание, %		1000Li	Район, месторождение
		Li, 10 ⁻³	Mg	Mg	
Магнетитовые кварциты, горизонт К ₂ ^{3-3ж}	4 пробы, керн 49 м	0,6	1,22	0,5	Оскольский, Стойленское
То же	1 проба, керн 9 м	0,9	1,35	0,7	То же
То же, горизонт К ₂ ^{3-2ж}	2 пробы, керн 74 м	0,5	2,05	0,2	«
Гематит-магнетитовые кварциты, горизонт К ₂ ^{3-1ж}	9 проб, керн - 218 м	0,5	1,24	0,4	«
То же, горизонт К ₂ ^{1ж}	9 проб, керн 143 м	0,5	2,16	0,2	«
Куммингтонитовый кварцито-сланец, горизонт К ₂ ^{3-1ж} , 6091/1	1 проба, штуф	0,5	5,37	0,1	«
Хлоритовые кварцито-сланцы, горизонт К ₂ ^{2с}	3 пробы, штуфы	6,1	5,73	1,1	«
Биотитовые кварцито-сланцы, то же	4 пробы, штуфы	5,1	2,47	2,1	«
Гранат-биотитовый кварцито-сланец, горизонт К ₂ ^{3-2ж} , 6078	1 проба, штуф	9,0	3,63	2,5	«
Куммингтонитовый кварцито-сланец, горизонт К ₂ ^{1ж} , 6059/1	1 проба, штуф	1,4	6,63	0,2	«
Сланце-кварцит, горизонт К ₂ ^{2с} , 6046	1 проба, штуф	0,5	0,30	1,6	«
Доломит, скв. 1596, гл. 1220 м, 38-86	1 проба, штуф	1,1	11,59	0,1	Белгородский
То же, гл.1985 м, 37-86	1 проба, штуф	1,5	9,68	0,15	То же
То же, скв. 3829, гл. 615 м, 40/1-86	1 проба, штуф	1,0	10,94	0,1	«
То же, 40/2-86	1 проба, штуф	1,4	10,26	0,13	«
Сидерит-магнетитовый кварцит, скв. 1788, гл. 1125 м, 30-86	1 проба, штуф	2,05	3,21	0,6	Белгородский, Висловское
Гематитизированный сидерит-магнетитовый кварцит, то же, 31-86	1 проба, штуф	0,5	1,89	0,3	То же
Магнетитовый кварцит, скв. 5496, гл. 908 м. 18-86	1 проба, штуф	0,84	2,18	0,4	Новооскольский, Приоскольское
Магнетитовый кварцит (гематитсодержащий), скв. С-4 (инт.338-355 м),	1 проба, 17 м	0,7	1,10	0,6	Курско-Орловский, Воронежское
Магнетитовый кварцит в контакте с зоной мигматизации, скв. С-7 (инт. 417-430 м),	1 проба, 13 м	0,7	0,92	0,75	То же, Воронежское
Кварцито-сланец, скв.3015, инт 437-445 м	1 проба, 8 м	3,36	2,39	1,4	То же, Орловское

Железистые кварциты представлены или магнетитовыми (месторождения им. XV-летия Октября и им. проф. Баумана, или магнетитовыми (75%) и мартитовыми (25%) кварцитами (Оленегорское месторождение) нормальной щелочности (без щелочных амфиболов). Результаты анализов представлены в табл. 3.69.

Таблица 3.69

Содержание лития и магния в породах Приимандровского железорудного района, Кольский п-ов, БЩ

Породы, № пробы	Число проб, опробование	Содержание, %		1000Li Mg	Месторождение
		Li, 10 ⁻³ %	Mg		
Магнетитовые кварциты, 10889	17 проб, штуфное	0,47	1,12	0,4	Оленегорское
Магнетит-мартитовые кварциты, 10890	То же	0,47	1,05	0,45	То же
Куммингтонитовый кварцито-сланец, 11-84	1 проба, штуфное	0,51	1,75	0,29	«
Куммингтонит, 15-84	1 проба, монофракция	0,47	2,57	0,2	«
Куммингтонито-роговообманковый кварцито-сланец, 12-84	1 проба, штуфное	0,47	0,91	0,52	«
Кварцито-гнейс, 5-84	1 проба, штуфное	1,9	0,42	4,5	«
Амфиболит, 1580	1 проба, штуфное	2,8	3,94	0,71	«
Магнетитовые кварциты	20 проб, kern, 65 м	0,47	1,34	0,35	им. проф. Баумана
То же	8 проб, kern, 14 м	0,52	1,31	0,39	То же
Малорудные сланце-кварциты	21 проба, kern, 45 м	0,52	1,51	0,34	«
Сланце-кварциты и кварцито-сланцы	7 проб, kern, 18 м	0,47	1,16	0,41	«
Лейкократовый гнейс, 252-Б	1 проба, kern, 4,5 м	3,0	1,31	2,3	«
Меланократовый гнейс, 287-Б	1 проба, kern, 1,2 м	3,84	0,94	4,1	«
Магнетитовые кварциты	3 пробы, kern, 28 м	0,52	1,00	0,52	им. XV-летия Октября
Малорудные сланце-кварциты	8 проб, kern, 13 м	0,75	0,94	0,8	То же
Сланце-кварциты	3 пробы, kern, 9 м	0,47	0,96	0,5	«
Сланце-кварциты и кварцито-сланцы	6 проб, kern, 14 м	0,93	1,74	0,53	«

В геохимическом отношении железистые кварциты всех трех месторождений вне зависимости от их минерального состава оказались практически идентичными: 0,47-соответствии с предложенным критерием железистые кварциты этих месторождений должны быть отнесены к продуктам метаморфизма (кремнисто-)железистокарбонатного материала. Как и на других месторождениях этого типа, самая низкая величина литий-магниевого отношения наблюдается в минералах ряда куммингтонита-грюнерита – 0,2 (проба 15-34), в куммингтонит/грюнеритовых кварцито-сланцах – 0,29 (проба 11-84) и в сланцах с большим количеством этих минералов. В отличие от них величина литий-магниевого отношения в амфиболитах значительно выше – 0,71 (проба 1580).

Характерная особенность пород железисто-кремнистой формации этого района – ослабленная связь литий-магниевого отношения с их минеральным составом и сложением, что находит свое выражение в сглаженном и с отклонениями роста этого отношения от железистых кварцитов (0,35-0,52) к малорудным сланце-кварцитам (0,34-0,8) и сланце-кварцитам и кварцито-сланцам (0,29-0,53 до 4,5 в кварцито-гнейсах). По сравнению с перечисленными породами железисто-кремнистой формации вмещающие их гнейсы и амфиболиты отличаются резко повышенным содержанием лития, а гнейсы – на полпорядка-порядок более высокой величиной литий-магниевого отношения.

Верхнеомолонское месторождение (Южно-Омолонский железорудный район). В этом районе анализировались только основные текстурные разновидности железистых широкораспространенные – массивные кварц-амфибол-магнетитовые руды. Согласно М.Л.Гельману и А.П.Фадееву [81] обе текстурные разновидности – метасоматические генерации с той разницей, что первые образовались в результате замещения мигматитов, от которых они унаследовали слоистое сложение, а вторые – в результате замещения амфиболитов и основных кристаллических сланцев. Поскольку приведенные выводы основаны на геолого-петрографических наблюдениях, которые, не обеспечены соответствующими древними метасоматическими эталонами и методами контроля, представлялось естественным проверить их корректность с помощью литий-магниевого критерия. Соответственно на литий и магний были проанализированы составные пробы обеих разновидностей. Результаты анализов представлены в табл. 3.70.

Таблица 3.70

Содержание лития и магния в слоистых железистых кварцитах и массивных кварц-амфибол-магнетитовых рудах Верхнеомолонского месторождения, ОКМ (Магаданская обл.)

Породы/руды	Число проб, опробование	Содержание, %		$\frac{1000\text{Li}}{\text{Mg}}$
		Li, 10^{-3}	Mg	
Магнетитовые кварциты, слоистые (плойчатые)	13 проб, штуфное	0,56	0,73	0,8
Кварц-амфибол-магнетитовая руда, массивная	9 проб, штуфное	0,8	1,15	0,7

По данным табл. 3.70 видно, что плойчатые и массивные железистые кварциты Верхнеомолонского месторождения характеризуются одной и той же величиной литий-магниевого отношения (соответственно 0,8 и 0,7), близкой к величине этого отношения в железистых кварцитах месторождений Украинского, Балтийского щитов и КМА (ВКМ). Следовательно, и в этом случае нет каких-либо оснований для отнесения железистых кварцитов Верхнеомолонского месторождения к иному генетическому типу. Симптоматично,

что превращение слоистых железистых кварцитов в массивные происходило без сколь-нибудь существенного изменения величины литий-магниевого отношения.

О некоторых вопросах применимости литий-магниевого отношения к железистым кварцитам раннего докембрия в качестве критерия дометаморфической карбонатной природы их рудного вещества. К настоящему времени литий-магниевого отношение в качестве критерия карбонатной природы рудного вещества ЖКФД прошло проверку в железорудных районах Украинского и Балтийского щитов, Воронежского и Омолонского кристаллических массивов (табл. 3.71), и его эффективность оценена на большом геологическом материале.

Таблица 3.71

Содержание лития и магния в железистых кварцитах раннего докембрия

Железорудный район, месторождение	Железистые кварциты, возраст	Число анализов, опробование	Содержание, %		1000Li, %
			Li, 10 ⁻³	Mg	Mg, %, ссылка
Криворожский	Сидероплезит-магнетитовые, магнетитовые, гематит-магнетитовые: PR ₁	27 анализов, керн, 830 м	0,57	1,57	0,4 [26]
То же, Желтореченское	Гематит-магнетитовые со щелочными амфиболами	4 анализа, керн, 72 м	3,52	1,12	3,1 [26]
КМА, Стойленское	Гематит-магнетитовые и магнетитовые: PR ₁	5 анализов, керн, 492,5 м	0,51	1,63	0,3 [34]
То же, Висловское	Сидерит-магнетитовые	2 анализа, штуфное	1,28	2,55	0,5 [34]
Костомукшский, Костомукшское	Магнетитовые: AR ₃	18 анализов, керн, 444 м	0,7	1,24	0,6 [58]
То же	Магнетитовые и гематит-магнетитовые со щелочными амфиболами	23 анализа, керн, 138 м	1,3	0,99	1,3 [58]
То же, аномалия Зап.отвалы	Магнетитовые: AR ₃ (?)	2 анализа, керн, 31,5 м	1,3	1,54	0,8 [58]
Приимандровский, Оленегорское	Магнетитовые: AR ₃	1 анализ, 17 штуфов	0,47	1,12	0,4 [данная работа]
То же	Магнетит-гематитовые (мартитовые)	То же	0,47	1,05	0,45 [То же]
То же, им. проф. Баумана	Магнетитовые	1 анализ, керн, 65 м	0,47	1,34	0,35 [То же]
То же	То же	1 анализ, керн, 14 м	0,52	1,31	0,4 [То же]
То же, им. XV-летия Октября	То же	1 анализ, керн, 28 м	0,52	1,00	0,5 [То же]
Южно-Омолонский, Верхнеомолонское	Магнетитовые, слоистые (плойчатые)	1 анализ, 13 штуфов	0,56	0,73	0,8 [48]
То же	Кварц-амфибол-магнетитовая руда, массивная	1 анализ, 9 штуфов	0,8	1,15	0,7 [48]

Неоспоримое преимущество предложенного критерия – применимость к предполагаемым осадочным/вулканогенно-осадочным железным рудам любого

геологического возраста. Поэтому из двух неизвестных в природе рудного вещества ЖКФРД – эволюции геологических образований и метаморфизма – остается одно: метаморфизм. Специальных исследований поведения щелочей (включая литий) в процессах метаморфизма железных руд нет, а в работах общепетрографического характера подвижность щелочей изучена недостаточно строго, что приводит к противоречивым выводам в оценке их поведения. Д.С.Коржинский [129 и др.], А.А.Маракушев [143 и др.] относят щелочи (вместе с H_2O и CO_2) к вполне подвижным компонентам в процессах регионального метаморфизма. Напротив, В.В.Петров и В.А.Макрыгина [168] и многие другие развивают идею изохимического характера регионального метаморфизма.

В отличие от них А.А.Кременецкий и Л.К.Самодурова [134] геохимический режим прогрессивного регионального метаморфизма в отношении редких щелочных металлов разделяют на две стадии: изохимическую (зеленосланцевая, эпидот-амфиболитовая и частично – амфиболитовая фации) и аллохимическую (амфиболитовая и гранулитовая фации). Согласно этим исследователям в условиях аллохимической стадии регионального метаморфизма метапелитовые породы могут служить источником редких щелочных металлов, а метабазиты – благоприятной средой для формирования месторождений редкометалльных пегматитов и литий-, рубидий-, цезийсодержащих метасоматитов, наиболее крупные и богатые из которых сосредоточены в пределах докембрийских щитов и срединных массивов [134].

Недостатком названных выше работ является слабая геолого-петрографическая основа из-за отсутствия объективных методов реконструкции процессов метаморфогенного минералообразования и дометаморфической природы пород, не говоря уже о каком-либо контроле результатов этих исследований. Наконец, оперируя региональными масштабами, эти исследователи неизбежно упускают крайне важные менее общие закономерности, например на уровне отдельных формаций, с которыми, в частности, приходится иметь дело при реконструкции природы рудного вещества ЖКФРД. Все это затрудняет выбор именно той теоретической модели, которая адекватно отражала бы поведение щелочей в процессах метаморфизма ЖКФРД. Более того, состояние изученности железисто-кремнистых формаций раннего докембрия таково, что оно позволяет решить проблему поведения щелочей в объектах этого типа с гораздо большей достоверностью.

В соответствии с особенностями применимости литий-магниевого критерия к железистым кварцитам с целью реконструкции природы рудного вещества их целесообразно разделить на две группы: железистые кварциты нормальной щелочности и содержание щелочей крайне низкое (сумма калия и натрия обычно меньше 0,5%) и величина $1000Li/Mg < 1,0$, во вторых содержание натрия возрастает до 0,5% и более,

появляются щелочные амфиболы, и величина литий-магниевого отношения может достигать значений порядка 5-6 и, по-видимому, еще больших. Петрографически привнес натрия в железистые кварциты фиксируется в прогрессивную стадию метаморфизма образованием сине-зеленых роговых обманок, а апогея достигает вслед за окварцеванием в регрессивную стадию метаморфизма с фиксацией в форме щелочных пироксенов и амфиболов. Источником натрия и сопутствующего ему лития являлись не только и не столько метаморфизирующие пелитовые породы, сколько породы архейского фундамента существенно натриевой специализации в целом – плагиограниты, метабазиты и др., а движущей силой – региональное окварцевание пород фундамента, сопровождавшееся, в частности, сбрасыванием в метаморфизирующие растворы натрия и близкого к нему по химическим свойствам лития. Рассмотрим особенности реконструкции природы рудного вещества железистых кварцитов по отдельным группам.

Железистые кварциты «нормальной» щелочности. В большинстве железорудных районов ими слагается основная масса железистых кварцитов. В геохимическом отношении они отличаются наибольшей однородностью, и это распространяется и на содержание лития, и на величину 1000Li/Mg отношения. Распределение последней подчиняется нормальному закону со средним значением около 0,5 и коэффициентом вариации не выше 0,4. Однородность и низкая величина литий-магниевого отношения которых был сделан вывод о дометаморфической карбонатной природе рудного вещества железистых кварцитов «нормальной» щелочности.

А какова вероятность того, что отложение рудного вещества ЖКФРД происходило все же в оксидно-гидроксидной форме, а в процессе последующего метаморфизма литий как наиболее подвижный элемент-индикатор был вынесен, и железистые кварциты с точки зрения величины литий-магниевого отношения оказались аналогами карбонатных пород? Во-первых, величина литий-магниевого отношения в оксидно-гидроксидных железных рудах в среднем на порядок выше, чем в карбонатных породах, следовательно, речь в этом случае должна идти о достаточно кардинальном преобразовании руд, что для низких степеней метаморфизма вообще маловероятно. Во-вторых, литий в оксидно-гидроксидных железных рудах экзогенного происхождения связан с силикатами – главным образом хлоритами. Образующиеся в процессе метаморфизма хлоритов слюды, амфиболы, и т.д. являются потенциальными коллекторами лития. Таким образом, в процессе метаморфизма оксидно-гидроксидных железных руд налицо благоприятные возможности для удержания в них исходных концентраций лития. В-третьих, критерием служит не абсолютное содержание лития и магния, а их отношение, поэтому оксидно-гидроксидные руды

становятся геохимически сопоставимыми с вмещающими силикатными породами (форма отношения исключает фактор различия в абсолютном содержании силикатов, но, конечно, не исключает известное различие силикатов в тех и других). Это крайне важно, поскольку позволяет косвенно судить о возможном крупномасштабном выносе щелочей из предполагаемых оксидно-гидроксидных железных руд в процессе их метаморфизма. **В частности, высокое литий-магниевое отношение в силикатных породах, вмещающих железисто-кремнистые формации (см. табл. 3.64, 3.69), противоречат представлениям об отложении рудного вещества железистых кварцитов в оксидно-гидроксидной форме с последующим выносом из них лития или, что еще менее вероятно, привносом магния или их разнонаправленного перемещения.** Вынос лития из предполагаемых оксидно-гидроксидных железных руд маловероятен еще и потому, что в этих рудах он содержится не в повышенных количествах, а всего лишь кларковых: среднее содержание лития в оксидно-гидроксидных железных рудах, по С.Ландергрелю [341] и Л.Штроку [376], $3,5 \cdot 10^{-3}\%$. В-четвертых, в железистых кварцитах Криворожского железорудного района и КМА с самой низкой степенью метаморфизма нет ранних щелочесодержащих силикатов, с замещением которых можно было бы связать возможный вынос лития. В то же время, имеются признаки замещения магнезиально-железистых силикатов щелочными амфиболами, концентрирующими литий, поэтому опасаться нужно не выноса лития, а его привноса. Это тем более вероятно, что и сейчас железистые кварциты, наряду с карбонатными породами являются самыми бедными литием породами в железорудных сериях докембрия. В-пятых, применение критериев сорбционной емкости к железистым кварцитам нормальной щелочности также указывает на их образование за счет (кремнисто-)железистокarbonатного материала. В-шестых, к этому выводу приводит и реконструкция фациального профиля пород ЖКФРД (см. раздел 3.4).

Здесь же уместно напомнить и о том, что реликты коллоидов оксидно-гидроксидного железа ниже зоны окисления до сих пор не обнаружены ни в одной железисто-кремнистой формации докембрия Мира. Об этих фактах полезно помнить, хотя, разумеется, они не решают и не могут решить проблему метаморфизма ЖКФРД в интересующем нас направлении.

Все перечисленные выше положения свидетельствуют о том, что предположение об отложении рудного вещества железистых кварцитов нормальной щелочности в оксидно-гидроксидной форме и последующем выносе лития в процессе регионального метаморфизма не может быть принято ни с теоретической, ни практической точек зрения. Более того, имеются данные, указывающие на привнос лития в железистые протокварциты уже на стадии прогрессивного метаморфизма; в частности, заметное повышение содержания щелочей в

железистых кварцитах нормальной щелочности происходит при образовании роговых обманок по минералам ряда куммингтонита-грюнерита (см. табл. 3.67).

Щелочные» железистые кварциты. Эта минеральная и геохимическая разновидность железистых кварцитов встречается в железисто-кремнистых формациях раннего докембрия, однако в количественном отношении она, как правило, значительно уступает железистым кварцитам нормальной щелочности. В ряде районов «щелочные» железистые кварциты вообще практически отсутствуют (Стойленское месторождение КМА, месторождения Приимандровского района, Кольский п-ов, Верхнеомолонское месторождение Верхоянья). В геохимическом отношении они также представляют однородную группу, хотя распределение литий-магниевого отношения в них подчиняется логнормальному закону (Костомукшский железорудный район). В соответствии с величиной предложенного критерия ($1000\text{Li/Mg} > 1,0$) они должны быть отнесены к железным рудам, образовавшимся из оксидно-гидроксидных осадков. Однако этому противоречат результаты применения к тем же самым железистым кварцитам двух критериев сорбционной емкости, в соответствии с которыми все железистые кварциты независимо от щелочности должны быть отнесены к продуктам метаморфизма (кремнисто-) железистокарбонатного материала.

Предпочтение в интерпретации должно быть отдано, очевидно, критериям сорбционной емкости по следующим причинам. Во-первых, критериев сорбционной емкости два, и они основаны на свойствах элементов, гораздо менее подвижных в геологических процессах, включая метаморфизм, нежели литий (V, As, P, Y, Sc и др.). Во-вторых, пространственно щелочные железистые кварциты размещаются главным образом на участках выклинивания железисто-кремнистых формаций, там, где активизируются гранитоидный магматизм, мигматизация и метасоматоз. В-третьих, из анализа последовательности структурных замещений минералов в щелочных железистых кварцитах следует, что щелочные амфиболы образуются в начале регрессивной стадии метаморфизма главным образом по амфиболам прогрессивной стадии – куммингтониту-грюнериту и роговым обманкам. В-четвертых, все железистые кварциты независимо от щелочности характеризуются одним и тем же тонкослоистым сложением и практически идентичным составом рудных минералов с той разницей, что в щелочных железистых кварцитах в несколько большей степени распространен гематит (щелочная среда, сопутствующая образованию щелочных амфиболов, снижает окислительно-восстановительные потенциалы системы и тем самым благоприятствует образованию гематита/мартита). Соответственно на фациальном профиле пород железисто-кремнистых формаций железистые кварциты, независимо от их щелочности, занимают одно и то же «пелагическое» место. В-пятых,

генетическому разделению железистых кварцитов на оксидно-гидроксидные (прибрежные) и карбонатные («пелагические») противоречит тождественное содержание в них менее подвижного магния (см. табл. 3.64 – 3.71), и т.д.

Как было отмечено выше, ощелачиванию подвергаются главным образом ранние амфиболы, а известняки (и доломиты) и железистые карбонаты устойчивы к этому процессу. Наиболее древние железистые карбонаты в железисто-кремнистой формации Исуа (Зап.Гренландия) датируются 3,6 – 3,8 млрд лет, а в железисто-кремнистых формациях раннего протерозоя их количество нередко достигает 20-40% (Центральное Криворожье, УЩ) и даже 100% (формация Айрон-Ривер, Канадский щит, США). Вероятно, устойчивости карбонатов к ощелачиванию благоприятствовали следующие причины: 1) дефицит элементов-фиксаторов щелочей, в роли которых обычно выступают для калия – алюминий и кремний (слюды, пол. шпаты и др.), для натрия – кремний (щелочные амфиболы), кремний и алюминий (пол. шпаты, слюды и др.), 2) низкая подвижность алюминия в процессах метаморфизма, возрастающая лишь в процессах метасоматоза, 3) неблагоприятные условия для образования силикатов в карбонатных породах при низких температурах – угольная кислота как более сильная по сравнению с ортокремневой вплоть до температур порядка 200-лучше понять, почему несмотря на глобальный метаморфизм сохранились карбонаты в железорудных сериях с архея – раннего протерозоя и почему литий-магниевое отношение как критерий карбонатной природы рудного вещества ЖКФРД эффективно работает на протяжении всего прогрессивного метаморфизма, а в ряде формаций его действенность распространяется и на регрессивную стадию.

В то же время, если принять во внимание, что по сравнению с породами, вмещающими железистые кварциты, последние даже в их современном виде отличаются наибольшим дефицитом щелочей, известный их привнос в бедную ими среду естественен и закономерен.

Выше акцентировалось внимание на абсолютной величине литий-магниевого отношения в железистых кварцитах в целях идентификации дометаморфической карбонатной природы их рудного вещества, в меньшей степени внимание было уделено связи величины этого отношения с минеральным составом и сложением пород железисто-кремнистых формаций. Между тем, как показывают исследования, в последующей разбраковке природы карбонатов (хемогенная, диагенетическая, гидротермально/метасоматическая) исключительно важную роль приобретает реконструкция фациального профиля железисто-кремнистых формаций, и в этой процедуре связь элементной геохимии с составом и сложением пород получает первостепенное значение. Этой процедуре, общей для всех элементов-индикаторов,

посвящен раздел 3.4. Здесь же приводятся только сводные данные, полученные по четырем железорудным районам (рис. 3.38 и табл. 3.72).

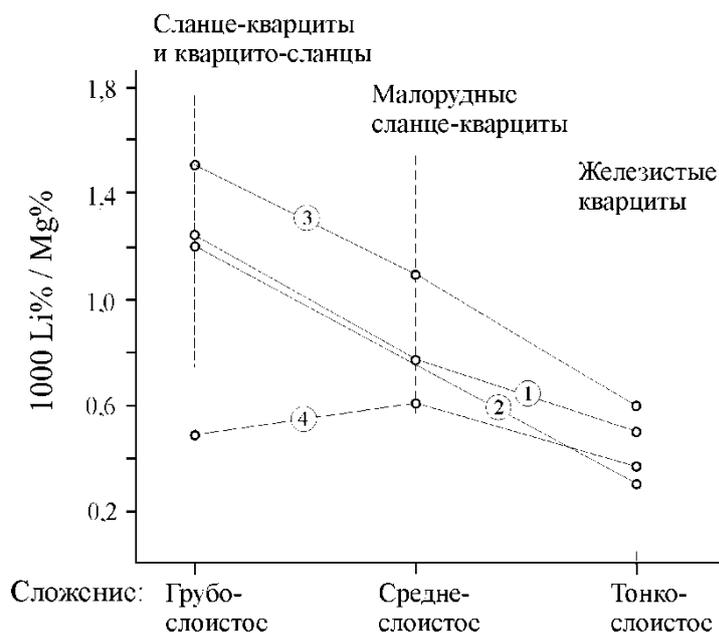


Рис. 3.38. Связь величины $1000\text{Li}/\text{Mg}$ отношения с составом и сложением пород железисто-кремнистых формаций позднего архея и раннего протерозоя
 1 – железисто-кремнистая формация Кривого Рога, PR_1 ; 2 – то же КМА, PR_1 (Стойленское месторождение); 3 – то же Гимольской серии, AR_3 (Костомукшское месторождение, Карелия); 4 – то же Оленегорской серии, AR_3 (Приимандровский железорудный район, Кольский п-ов)

Таблица 3.72

Связь величины литий-магниевого отношения с составом и сложением пород железисто-кремнистых формаций раннего докембрия

Железорудный район, месторождение, абсолютный возраст	1000Li, % / Mg, %		
	Породы железисто-кремнистых формаций		
	сланце-кварциты и кварцито-сланцы (число проб, анализов, опробование)	малорудные сланце- кварциты (число проб, анализов, опробование)	железистые кварциты (число проб, анализов, опробование)
1	2	3	4
Криворожский, Ингулецкое, Б.Глееватка и др., PR_1	1,24 (25 проб, 1 анализ; кern, 670 м)	0,75 (27 проб, 1 анализ; кern, 480 м)	0,53 (32 пробы, 32 анализа; кern, 900 м)
То же	То же	То же	0,4 (без щелочных амфиболов: 27 проб, 27 анализов; kern 820 м)
КМА, Стойленское, PR_1	1,2 (11 проб, 6 анализов; штуфы)	-	0,3 (25 проб, 5 анализов; кern, 495 м)

Продолжение табл. 3.72

1	2	3	4
---	---	---	---

То же, Висловское, Приоскольское, Воронецкое	1,4 (1 проба, 1 анализ; кern 8 м)	-	0,53 (5 проб, 5 анализов; штуфы)
Костомукшский, Костомукшское, AR ₃	1,5 (22 пробы, 22 анализа; кern 95 м)	1,1 (16 проб, 16 анализов; кern 300 м)	0,7 (41 проба, 41 анализ; кern 580 м)
То же	То же	То же	0,6 (без щелочных амфиболов: 18 проб, 18 анализов; kern 440 м)
Приимандровский, им. проф. Баумана, AR ₃	0,41 (7 проб, 1 анализ; кern 17,6 м)	0,34 (21 проба, 1 анализ; каern 45 м)	0,36 (28 проб, 2 анализа; кern 79 м)
То же, им. XV-летия Октября	0,51 (9 проб, 2 анализа; кern 23 м)	0,8 (8 проб, 1 анализ; kern 12,7 м)	0,52 (3 пробы, 1 анализ; кern 28 м)
Сложение (текстура)	Грубослоистое	Среднеслоистое	Тонкослоистое

Реконструкция фациального профиля пород железисто-кремнистых формаций раннего докембрия. Химизм раннедокембрийской атмосферы

Исследования, проведенные на стадии реконструкции дометаморфической природы рудного вещества железисто-кремнистых формаций раннего докембрия с применением трех независимых элементно-геохимических критериев, показывают, что к моменту метаморфизма рудное вещество железистых кварцитов находилось исключительно в карбонатной форме: сидероплезит, сидерит. Этот вывод обладает очевидной незавершенностью, поскольку железистые карбонаты полигенны (известны диагенетические, хемогенные и гидротермальные генотипы), и от того, в какой конкретной форме происходило образование железистых карбонатов, зависят наши представления о планетарном явлении на протяжении такой длительной эпохи, какой является ранний докембрий. Поэтому разбраковка природы выявленной карбонатной формы рудного вещества железисто-кремнистых формаций – необходимое продолжение предпринятой реконструкции.

На современном уровне знаний в основу решения этой задачи логично положить контрастное различие в положении диагенетических и хемогенных карбонатов на фациальном профиле бассейновых осадков: первые формируются в области песчано-глинистых фаций, отложение вторых происходит по другую, пелагическую, сторону глинистой фации, в области аккумуляции хемогенных осадков вообще. В отличие от хемогенных и диагенетических карбонатов гидротермально-метасоматические карбонаты не должны обнаруживать признаков фациальной принадлежности к бассейновым осадкам.

На практике решение сводится к построению фациального профиля пород, слагающих железисто-кремнистые формации, и определению места железистых

карбонатов на этом профиле. Реконструкция фациального профиля важна еще в двух отношениях. Во-первых, в целях разбраковки источника рудного и нерудного вещества железисто-кремнистых формаций на коровый континентальный и подводный вулканогенный, во-вторых, как промежуточная ступень на пути к выяснению фациального положения вещества кварцитовых слоев и механизма слоистого сложения пород железисто-кремнистых формаций (см. раздел 3.5). Кроме того, реконструкция фациального профиля пород формации служит дополнительным контролем правильности модельных представлений на предшествующих стадиях.

Следующие положения используются в качестве теоретической и практической основы реконструкции фациального профиля рассматриваемых формаций.

1. В морских бассейнах седиментации мощность слоеобразования функционально связана с относительным положением осадков на фациальном профиле: в общем случае по мере движения к пелагиали масса седиментирующего материала уменьшается, и как следствие – в указанном направлении мощность слоев одновозрастных осадков закономерно сокращается.

2. На обобщенном фациальном профиле бассейновых осадков (галечники – пески – алевроиты – глины (аргиллиты) – мергели – известняки) распределение элементов носит закономерный упорядоченный характер [205]. Сущность его, по Н.М.Страхову, состоит в том, что в перечисленном выше ряду пород содержание всех или большей части элементов (Fe, Mn...малые элементы) вначале нарастает от песков к глинам, а затем падает – от глин к известнякам. При этом один и тот же характер распределения показывают элементы достаточно разные по своим химическим свойствам.

Следовательно, в бассейновых осадках первой половины обобщенного фациального профиля уменьшение мощности слоев должно сочетаться с увеличением содержания элементов-индикаторов вплоть до пелитовой фации. На его продлении, т.е. в осадках второй половины фациального профиля, продолжающееся уменьшение мощности слоев должно сочетаться теперь уже с уменьшением содержания элементов-индикаторов от пелитовой фации к хемогенным карбонатам.

Реконструкция фациального профиля железисто-кремнистых формаций сводится к решению обратной задачи – выяснению фациальной принадлежности «кварцито-сланцев – малорудных сланце-кварцитов – железистых кварцитов» по функционально связанным с ней текстурным признакам и закономерностям распределения в них элементов-индикаторов. Сама возможность решения этой задачи облегчается, во-первых, тем, что кварцитовые слои в рассматриваемых породах выступают признаком, общим для всей триады. Это позволяет рассматривать их (кварцито-сланцы – железистые кварциты) в

качестве группы взаимосвязанных образований. Во-вторых, в породах, слагающих железисто-кремнистые формации, минеральный (и химический) состав функционально тесно связан с их текстурным обликом: чем больше в породах силикатов (доля силикатных слоев) и чем меньше рудных минералов (доля рудных слоев), тем, как правило, грубее слоистость, и, наоборот, чем меньше в породах силикатов (доля силикатных слоев) и чем больше в породах рудных минералов (доля рудных слоев), тем, в общем случае, тоньше слоистость. Соответственно в железисто-кремнистых формациях Криворожского, Курско-Белгородского, Костомукшского и Приимандровского железорудных районов были выделены два крайних типа пород: грубослоистые кварцито-сланцы и тонкослоистые железистые кварциты (между собой эти породы связаны постепенными переходами через группу малорудных сланце-кварцитов). На том основании, что в этом ряду сложение пород закономерно уменьшается, и в железистых кварцитах слоистость становится значительно тоньше, чем в известняках и доломитах верхних свит Криворожской серии, и поскольку по результатам реконструкции выявляется дометаморфическая карбонатная природа их рудного вещества, упоминаемый ряд пород естественно отнести ко второй, более глубоководной половине идеального фациального профиля бассейновых осадков, а в качестве контроля правильности данного вывода использовать закономерности распределения в породах этого ряда элементов-индикаторов (элементов-сорбатов и величины литий-магниевого отношения).

Необходимые для этого данные по отдельным элементам, группам элементов и величине литий-магниевого отношения приведены в разделах 3.3.1.1-3.3.1.6, 3.3.3, а в графическом исполнении показаны на рис. 3.39.

Таким образом, на фоне изменения текстурного облика пород ряда от грубо- к тонкослоистому концентрация всех элементов-индикаторов, кроме фосфора, а также величина литий-магниевого отношения закономерно уменьшаются в том же направлении, т.е. от кварцито-сланцев к железистым кварцитам, что характерно именно для бассейновых осадков второй – более глубоководной половины обобщенного фациального профиля. В этом ряду железистые кварциты занимают самое пелагическое положение. Тем самым доказывается хемогенная железисто-карбонатная природа рудного вещества железистых кварцитов как позднего архея, так и раннего протерозоя.

Соответственно рудно-силикатное вещество кварцито-сланцев должно быть отнесено к продуктам метаморфизма магнезиально-железистых мергелей. Это находит подтверждение и в геохимических данных – аномально низкой величине литий-магниевого отношения и низком содержании элементов-сорбатов в ранних амфиболах группы куммингтонита-грюнерита (см. табл. 3.67) – следствие их образования за счет карбонатного материала.

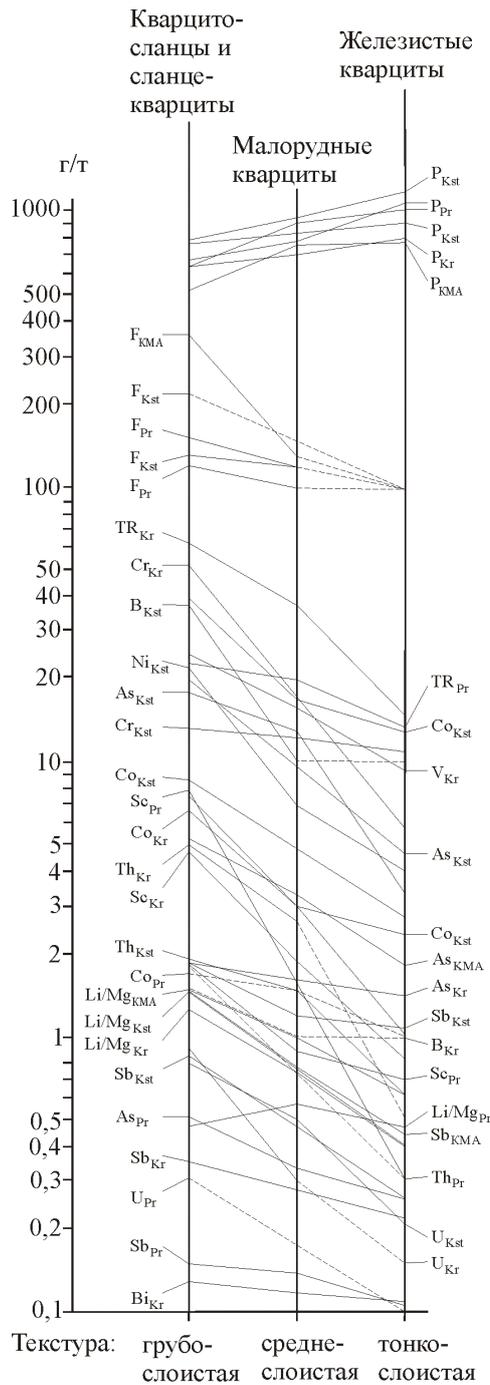
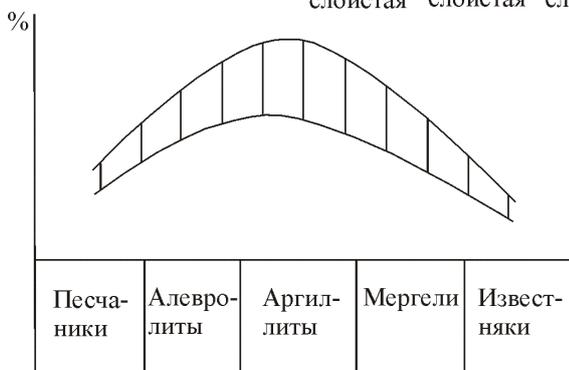


Рис. 3.39. Распределение элементов-сорбатов и величины литий-магниевого отношения в породах железисто-кремнистых формаций раннего докембрия в зависимости от их состава и сложения. В нижней части рисунка приведено распределение элементов на фациальном профиле бассейновых осадков, по Н.М.Страхову [205]
Железорудные районы: Кг –Криворожский, КМА – Курская магнитная аномалия, Kst – Костомукшский, Пр – Приимандровский



Теперь, чтобы перейти к выводам о химизме древней атмосферы, важно оценить количественную роль карбонатов в древних железорудных сериях. С этой целью автором было проведено изучение количественного минерального состава пород Криворожской железорудной серии в шлифах под микроскопом, и результаты проделанной работы вместе с пересчетом силикатно-рудных компонентов кварцито-сланцев – железистых кварцитов на глинисто-карбонатное вещество представлены в табл. 3.73. Там же для пород Криворожской серии приведены значения литий-магниевого отношения, чутко реагирующего на соотношение пелитового и карбонатного материала.

Таблица 3.73

Пересчет количественного минерального состава пород раннепротерозойской Криворожской серии (УЩ) на петрогенные компоненты осадочных пород

Свиты Криворожской серии, К	Петрогенные компоненты			Сумма	$\frac{1000Li}{Mg}$, %
	Пески, силициты	Глины	Карбонаты		
Верхние, К ₃	$\frac{14,7^*}{1290}$	$\frac{17,1}{1500}$	$\frac{23,3}{2040}$	$\frac{55,1}{4830}$	0,8
Средняя, К ₂ (=железисто-кремнистая формация)	$\frac{12,5}{1093}$	$\frac{5,9}{517}$	$\frac{15,3}{1340}$	$\frac{33,7}{2950}$	0,87
Нижняя, К ₁	$\frac{5,0}{440}$	$\frac{4,4}{390}$	$\frac{1,8}{160}$	$\frac{11,2}{990}$	2,4
Криворожская серия, все свиты	$\frac{32}{2823}$	$\frac{28}{2407}$	$\frac{40}{3540}$	$\frac{100}{8770}$	1,0
Среднее для фанерозоя по [79]	15	65	20	100	

*В числителе – проценты, в знаменателе – мощность учтенного керна скважин, м

Сопоставление данных, приведенных в табл. 3.73, показывает, что в составе Криворожской серии карбонаты резко преобладают над песчано-кварцевым и глинисто-сланцевым материалом – соответственно 40, 32 28%; об этом также свидетельствует низкая величина литий-магниевого отношения для пород Криворожской серии в целом - $Li/Mg = 1,0$ (для сравнения: в карбонатных породах Русской платформы соотношение этой пары элементов равно 0,5 [180]). Из общей суммы карбонатов известняки и доломиты составляют 24%, железистые карбонаты (сидероплезит, сидерит) – 16%. В осадочных породах фанерозоя карбонатов в два раза меньше – порядка 20%; все они доломиты и известняки. (Здесь речь идет о хемогенных карбонатах; в эту категорию не попадают диагенетические сидериты, содержание которых в сравнении с содержанием известняков и доломитов ничтожно мало.)

Итак, выявленная хемогенная природа сидероплезита и сидерита в железорудных сериях раннего докембрия, общее высокое содержание в них хемогенных железистых и магниезиально-известковых карбонатов, планетарное распространение железорудных серий раннего докембрия, и экспериментальные данные об условиях образования железистых

карбонатов [120] – все это свидетельствует о господстве в раннем докембрии углекислотной бескислородной атмосферы. Более того, в денудированных породах раннего докембрия железо находилось в двух валентных формах (II и III), а отлагалось исключительно в двухвалентной форме, следовательно, в древней атмосфере должны были находиться восстановители, обеспечивавшие переход железа (III) в железо (II), и не только железа. Действительно, на этом фоне наблюдается рост относительного содержания европия (II) в железистых кварцитах от раннего протерозоя к позднему архею: Eu/Eu^* от 1,05-1,2 до 1,3-1,8 (см. табл. 3.3.1.16, аналогичные данные ранее были получены в работе [291]). Поскольку величина отношения Eu/Eu^* в железистых кварцитах выше, чем в синхронных магматических породах, и поскольку окислительно-восстановительный потенциал системы $Eu^{2+} \rightarrow Eu^{3+} + e^-$ (-0,43 В) ниже аналогичного потенциала системы $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$ (+0,77 В) [138], наблюдающийся рост отношения Eu/Eu^* в железистых кварцитах от раннего протерозоя к позднему архею свидетельствует об усилении восстановительного характера древней атмосферы вглубь геологической летописи.

Выявленное соответствие фациального профиля протопород, слагающих железисто-кремнистые формации, обобщенному фациальному профилю бассейновых осадков фанерозоя – признак их формирования в древних бассейнах за счет вещества, денудированного с суши. **Тем самым отпадает необходимость в привлечении вулканизма в качестве источника рудного вещества железистых кварцитов, тем более – содержащегося в них кварца (чёрта).** Но дело не только в этом. В железистых кварцитах в планетарных количествах сосредоточены минералы, являющиеся физико-химическими антагонистами – магнетит и кварц, гематит и кварц. Простейший пример. Берем химический кварцевый стаканчик, насыпаем в него навеску магнетита или гематита, или их смесь, заливаем концентрированной соляной кислотой, ставим на водяную баню и ... через 10-15 минут оксиды железа полностью растворятся без коррозии вещества кварцевого стаканчика. Уже одного этого примера достаточно, чтобы убедиться в справедливости сказанного выше об антагонизме кварца и магнетита, гематита. Подобный антагонизм кварца и магнетита распространяется и на природные процессы. Действительно, в магматическом процессе магнетит сбрасывается в габброидах, в которых кварца нет, а кварц – в гранитоидах, в которых магнетита нет. Рудная лава вулкана Лако на севере Чили на 95% состоит из магнетита. В карбонатитах есть магнетит, кварца нет. В грейзенах есть кварц, магнетита нет. В рудах скарново-магнетитовой формации есть магнетит (гематит), кварца нет. В гидротермальных кварцевых жилах гематит (железная слюдка) и особенно магнетит встречаются редко и на минералогическом уровне. При этом они резко разновременны (так, например, гематит в кварцевых жилах обычно локализуется в нарушениях, субнормальных к контактам жил). В металлоносных осадках,

связанных своим происхождением с подводными гидротермами, гидроксиды железа (металлоносные осадки ВТП и др), реже гематит (металлоносные осадки Красного моря), сопровождаются силикатами типа нонтронита, монтмориллонита, но только не свободным кремнеземом. **Таким образом, в Природе не существуют (нет примеров), невозможны такие физико-химические процессы, включая вулканизм во всех его проявлениях, которые генерировали бы одновременно свободный кремнезем (кварц, черт) и оксиды/гидроксиды железа.** Все, сказанное выше: 1) соответствие фациального профиля пород, слагающих железисто-кремнистые формации, фациальному профилю бассейновых осадков, формирующихся за счет сноса вещества с окружающей суши, 2) пространственное совмещение в железистых кварцитах в планетарных количествах кварца и магнетита (и значительно менее распространенного гематита/мартита) – минералов-физико-химических антагонистов, 3) ассоциация в металлоносных океанических осадках, связанных своим происхождением с вулканизмом, гидроксидов железа, реже гематита с силикатами, но не со свободным кремнеземом и т.д., свидетельствует о том, что вулканизм никакого отношения к образованию железисто-кремнистых формаций раннего докембрия не имел. Отпадает и необходимость выделения железисто-кремнистых формаций вулканогенно-осадочного формационного типа – Алгома, Балтийский, Верховцевский.

Несмотря на это в конце XX в. (~ с 1985 г.) специалисты в области изотопной Sm-Nd геохимии вновь попытались «на новом уровне» возродить идею вулканогенного источника Nd и опосредованно – железа железисто-кремнистых формаций раннего докембрия [325, 250, 370 и др.]. Питающей средой этой идеи служат некоторые различия в поведении самария и неодима в корово-мантийных процессах, процессах магматической дифференциации и др.: стремление неодима концентрироваться в расплавах, самария – в остаточных продуктах [279, пониженная величина самарий-неодимового отношения, за метку остаточных продуктов – повышенная. Чтобы учесть фактор времени – время отделения расплава от остаточных фаз, используются изотопы ^{147}Sm и продукт его распада ^{143}Nd , а в качестве оценочного показателя предложен параметр ϵ_{Nd} , представляющий собой математическое выражение разницы в величине отношения между теоретической кривой эволюции ^{143}Nd в однородном (универсальном) хондритовом резервуаре и величиной этого отношения на момент отделения исследуемых фаз. Положительные значения параметра – признак мантийного источника, отрицательные – корового. Численные значения параметра ϵ_{Nd} в железистых кварцитах формаций Исуа (Юго-Западная Гренландия), Хамерсли (Зап.Австралия), Мичипикотен (Канада) и др. расположились в области нулевых значений параметра с некоторым смещением в область положительных (мантийных) значений, что было расценено одними

исследователями как указание на существенно мантийный источник неодима и опосредованно – железа железистых кварцитов [325, 370 и др.], другими – как примерно равноценный вклад подводного гидротермального и континентального источников и т.д. [250].

Дело, однако, в том, что однородный (универсальный) хондритовый резервуар и эволюция в нем изотопа ^{143}Nd никакого отношения к железистым кварцитам не имеют – здесь очевидное недоразумение. Требуемым эталоном может быть только железистый кварцит того или иного возраста с установленным источником неодима – континентальным / подводным гидротермальным и идентифицирующим его значением параметра ϵ_{Nd} . Вообще следует заметить, что создать изотопные эталоны геологических явлений в рамках одних изотопных исследований, как это делают названные выше специалисты в области изотопной геохимии, *нельзя*. Это азбучная истина. Нетрудно показать, что и однородный (универсальный) хондритовый резервуар – не более чем очень грубая идеализация природных явлений, строго говоря, методологическая нереальность – нереальность потому, что эволюция изотопного состава неодима искусственно оторвана от Земной эволюции самого резервуара. Но дело не только в этом. Возьмем две точки отсчета. Одну – «самую маленькую» – химические кирпичики мироздания: 92 элемента системы Д.Менделеева. Все они устроены неоднородно: в центре ядро, по периферии на разных орбиталях вращаются электроны, в атомах, согласно принципу В.Паули, нет электронов с одинаковыми свойствами (считают, что то же справедливо и для нейтронов и протонов), элемент от элемента отличается числом протонов. В качестве второй точки отсчета возьмем «самое большое» – Солнечную систему. Она также устроена неоднородно: в центре Солнце, по периферии вращаются планеты, все они отличаются орбитами, массами, размерами, составом, наличием – отсутствием атмосферы и т.д. А теперь проведем интерполяцию. Все объекты, заключенные между точками отсчета, могут быть только неоднородными. В их число попадают и «однородный/универсальный хондритовый резервуар» и наша Земля. Неоднородность Земли общеизвестна: на одном полюсе континент с железисто-кремнистыми формациями, на другом – океан и т.д. Из сказанного следует, что изотопная самарий-неодимовая геохимия никакого отношения к установлению источника неодима и опосредованно – железа железисто-кремнистых формаций раннего докембрия (континентальный/подводный гидротермальный) не имеет [46].

Рассмотрим еще один вариант реанимации подводного вулканогенного источника рудного и нерудного вещества железистых кварцитов в изложении двух зарубежных специалистов – К.Клейна и Н.Бёкеса [332], критический анализ которого может встретить трудности у читателя в связи с особенностями подачи материала, тенденциозностью его интерпретации, не всегда легко обнаруживаемыми аналитическими ошибками,

содержащимися в [332]. Суть модели К.Клейна и Н.Бёкеса можно свести к следующим положениям.

В Каапваальском кратоне провинции Трансвааль (Ю.Африка) имеется уникальная возможность изучить «Зону перехода» от (сланцево-)карбонатной толщи платформы Кампбелранд к железистым кварцитам формации Куруман. «Самым важным результатом геохимического изучения Зоны перехода, – продолжают К.Клейн и Н.Бёкес, – является вывод о том, что эти контрастные литофации отлагались, по-видимому, в двух различных толщах воды одного и того же бассейна.» На основании подобия кривых нормированного распределения РЗЭ в известняках и доломитах платформы Кампбелранд (**ранний протерозой – И.Б.**) и в **современной** океанической воде зоны смешения (до глубины 100 м), признаков их мелководной седиментации (наличия строматолитов, интракластов, скрытоводорослевых структур, далее – известняковые турбидиты, апвеллинг, хемоклин *И.Б.*) цитируемые авторы делают вывод о том, что отложение карбонатных пород платформы происходило в периоды регрессий на глубинах до 45-50м [332]. В отличие от карбонатных пород кривые нормированного распределения РЗЭ в железистых кварцитах формации Куруман (**ранний протерозой**), по К.Клейну и Н.Бёкесу, с одной стороны имеют сходство с аналогичными кривыми в **современной** океанической воде ниже хемоклина – глубже 100 м (деплементированный состав легких РЗЭ и отрицательная цериевая аномалия), а с другой – с наддонной водой зоны ее смешения с подводными гидротермами (положительная европиевая аномалия), и это сходство служит для К.Клейна и Н.Бёкеса основанием для вывода о формировании железистых протокварцитов в океанических бассейнах на глубинах более 100 м с подводным гидротермальным источником железа и кремнезема в дополнение к уже содержащимся железу и кремнезему в растворе. В пользу гидротермального источника железа и кремнезема свидетельствует, с точки зрения названных авторов, следующее: 1) положение фигуративных точек железистых кварцитов в поле **современных** пород с гидротермальным источником вещества на диаграммах в координатах $(Co + Ni + Cu) : TR$ (ссылка на работу опосредованно железа железистых кварцитов Хамерсли (Зап.Австралия) и Мичипикотен (Онтарио, Канада) методами Sm-Nd изотопной геохимии [325]).

Поскольку с точки зрения упомянутых авторов, туфы – достаточно обычные компоненты толщи карбонатных пород платформы Кампбелранд (словесное утверждение К.Клейна и Н.Бёкеса: **в раннем докембрии за туфы обычно принимают внутрислоевые тектонические брекчии; их образование – следствие смятия в разрезах пород с контрастными механическими свойствами: пластичных и хрупких, см. рис. 3.5.3**), то из этого следует, что отложение пород Зоны перехода происходило в бассейне задугового

или полузамкнутого типа. В целом это была довольно открытая система с морской седиментацией, особенно в моменты трансгрессий, когда глубинные океанические воды проникали в бассейн и приносили с собой дополнительное железо. Древняя атмосфера уже содержала кислород, и в водных бассейнах процветали водорослевые бентосные популяции. **Железо отлагалось в двух формах – гидроксидной и карбонатной.** Конкретный состав и соотношение форм регулировались продуктивностью бентосных популяций, а продуктивность популяций – положением эйфотической зоны. В периоды трансгрессий, когда эйфотическая зона не достигала дна бассейна, ниже этой зоны создавалась окислительная среда, благоприятная для отложения железа в гидроксидной форме. Выше, в зоне хемоклина, обогащенной двухвалентным железом и углекислотой, создавались условия, способствовавшие образованию сидерита.

С изложенной выше моделью трудно согласиться по многим причинам: это и 1) использование **современных** псевдоэталонов – кривых нормированного распределения РЗЭ в воде **современных** океанов, диаграмм типа (Co + Ni + Cu) : TR с использованием в качестве эталонов **современные** металлоносные осадки и осадки гидротермальных месторождений районов FAMOUS и Галапагосского рифта, и т.д., и 2) **эталонов, которые к железистым кварцитам не имеют никакого отношения, – теоретическая изотопная эволюция $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ в однородном хондритовом резервуаре** (см. выше), и 3) **превращение кварца железистых кварцитов в безликий балласт**, и 4) представления о подводных гидротермах, как источнике свободного кремнезема и железа железистых кварцитов (**подводные гидротермы не генерируют свободный кремнезем – см. выше**), и 5) полное игнорирование осадочной дифференциации, которая управляет осадочными процессами в современную эпоху и управляла в прошлом, то же 6) в отношении механизма эпейрогенических движений и т.п.

Ниже речь пойдет о причинах, содержащихся в самой работе [332]. В табл. 3.74 сведены данные по содержанию элементов-сорбатов в железистых кварцитах оксидной и карбонатной фаций, водорослевых известняках и доломитах с примесью сланцев Зоны перехода от платформы Кампбелланд к железистым кварцитам формации Куруман

Вышеизложенное, в том числе данные, приведенные в табл. 3.4.2, позволяют сделать следующие выводы.

1. Железистые кварциты оксидной и сидеритовой фаций формации Куруман идентичны в геохимическом отношении. Следовательно, идентично и их рудное вещество.

Таблица 3.74

Содержание элементов-сорбатов в породах разреза «подгруппа Кампбелланд – формация Куруман» [332, табл. 5]. Для сравнения приведены аналогичные авторские данные в карбонатных породах верхних свит Криворожской серии, УЩ, (все – ранний протерозой) [50]

Элементы	Содержание элементов-сорбатов, г/т				
	Породы зоны перехода от карбонатной платформы Кампбелланд к железистым кварцитам формации Куруман				Криворожская серия, УЩ
	Гематит-магнетитовые кварциты	Сидеритовые кварциты	Известняки	Доломиты	Известняки (и доломиты)
As	1,57	11,7*	52,8*	16,4*	4,0
Sb	0,32	0,16	0,93	0,51	0,31
As/Sb	4,9	73*	57*	32*	13,0
Cr	3,2	3,2	9,3	13,6	15,0
Co	0,4	0,6	4,4	4,0	5,0
Ni	30*	29,3*	49,4*	36,5*	10,0
TR	6,0	6,2	43,5	27,9	22,0
Sc	0,13	0,21	1,7	2,0	2,1
U	0,1*	0,035	1,0	0,47	0,75
Th	0,07	0,1	2,1	1,3	1,6

* Результаты анализов, которые, с точки зрения авторов статьи [50], резко завышены и должны быть перепроверены. Есть в упомянутой работе и другие явные аналитические ошибки (табл. 5 и др.). Так, например, невероятно, чтобы содержание циркония в сланцах могло оказаться в два раза ниже, чем в известняках, ниже, чем в железистых кварцитах карбонатной фации (соответственно 23,0 – 42,9 – 31,8 г/т) и т.д.

2. В среднем на полпорядка более низкое содержание элементов-сорбатов в железистых кварцитах формации Куруман по сравнению с известняками и доломитами платформы Кампбелланд (провинция Трансвааль), и Кривого Рога (УЩ), свидетельствует о том, что во-первых, рудное вещество железистых кварцитов этой формации вне зависимости от современной минеральной формы к моменту метаморфизма находилось исключительно в карбонатной форме (другой минеральной формы железа с аномально низким содержанием элементов-сорбатов и величиной литий-магниевого отношения в железных рудах просто не существует!), во-вторых, априорное отрицание метаморфизма железистых кварцитов ни к чему, кроме ошибок, привести не может.

3. Если к данным табл. 3.74 присовокупить материалы реконструкции фациального профиля пород, слагающих железисто-кремнистые формации Кривого Рога, УЩ, КМА, ВКМ, Костомукшского и Приимандровского районов, БЩ, тогда подтвердится еще ряд очень важных выводов.

4. В раннем докембрии господствовала углекислотная восстановительная атмосфера, и отложение железа происходило исключительно в хемогенной карбонатной форме.

5. Последняя неблагоприятна для зарождения жизни, тем более – ее процветания. Весьма вероятно, что за водорослевые структуры известняков и доломитов платформы

Кампбелланд К.Клейн и Н.Бёкес приняли или структуры их выщелачивания, или микротектониты, что повлекло за собой ошибочную интерпретацию их фациального положения как прибрежных образований.

Генетическая модель названных авторов несовместима с их собственными данными, приведенными в табл. 3.74.

К сказанному уместно добавить следующее. В табл. 5 первоисточника [332, с.1748, 1749] приведены данные по закономерностям распределения рубидия и цезия в породах Зоны перехода, **но нет данных по литию**. Аналитических трудностей в определении лития в породах не существует. Этот элемент обычно определяется атомно-абсорбционным и другими методами совместно с рубидием и цезием. Поэтому невольно напрашивается вывод о том, что в работе К.Клейна и Н.Бёкеса данные по литию **тенденциозно опущены** с тем, чтобы нельзя было вычислить величину 1000Li/Mg отношения, которая является важнейшим индикатором карбонатной природы рудного вещества железисто-кремнистых формаций [58 и др.].

Позднее автор для разбраковки природы железистых кварцитов на карбонатную и гидроксидные формы предложил так называемый критерий «негидроксидной природы рудного вещества» железисто-кремнистых формаций ([37], см. также раздел 3.3.2). Суть этого критерия в том, что если бы в составе железисто-кремнистых формаций раннего докембрия были железистые кварциты оксидно-гидроксидной фации, они не могли бы содержать сколько-нибудь меньше элементов-сорбатов по сравнению с их содержанием в углеродистых сланцах: дело в том, что оксиды-гидроксиды и углеродистое вещество являются адсорбентами. Близки спектры сорбируемых элементов, близким является и абсолютное содержание адсорбируемых элементов. **Необходимые для сопоставления данные приведены К.Клейном и Н.Бёкесом в табл. 5 [332].** Как можно видеть, в этой таблице содержание элементов-сорбатов в углеродистых сланцах на пол-два порядка выше, чем в железистых кварцитах оксидной фации. **Таким образом, и этот критерий на материалах исследований К.Клейна и Н.Бёкеса опровергает интерпретацию авторов о принадлежности части железистых кварцитов формации Курумун оксидной фации.**

В заключение вернемся к «сенсационному обнаружению» К.Клейном и Н.Бёкесом литофациальной контрастности железистых кварцитов, с одной стороны, доломитов, известняков и сланцев – с другой, которую они автоматически, минуя реконструкцию тектогенеза и метаморфизма, перенесли на седиментогенез в генерировавшем их осадочном бассейне. Контрастность, которая, с их точки зрения, прослеживается буквально во всем – в их контактовых взаимоотношениях, осадочных структурах и текстурах, минералогии, содержании петрогенных компонентов и закономерностей

распределения малых элементов, кривых нормированного распределения РЗЭ, содержании керогена, изотопном составе углерода – послужила К.Клейну и Н. Бёкесу основанием для вывода о формировании рассматриваемых литофаций в двух различных толщах воды одного и того же бассейна седиментации (но не будем забывать и о том, что не менее контрастное различие существует также между доломитами и известняками, с одной стороны, и сланцами – с другой). Отмеченное ими контрастное различие действительно имеется (см. табл. 3.74), но к формированию и первых, и вторых в двух различных толщах воды оно не имеет никакого отношения.

Нам [50] представляется, что просматривая керн структурных скважин зоны перехода, К.Клейн и Н.Бёкес **тектонические** контакты между железистыми кварцитами и вмещающими их породами, в том числе известняками и доломитами, **приняли за литологические**, что и привело их к ложному генетическому выводу (в работах по докембрию распространенная ошибка). К этому заключению мы пришли на основании следующих фактов.

В железорудной серии Криворго Рога железистые кварциты первого (нижнего) железистого горизонта от нижележащих магнезитов, известняков и доломитов талькового горизонта отделены толщей малорудных сланце-кварцитов и кварцито-сланцев. Если принять во внимание, что по стратиграфическому положению, по содержанию и мощности кварцитовых слоев, по уровню концентрации малых элементов, в том числе As и Sb, они занимают промежуточное положение между карбонатными породами и железистыми кварцитами, то исчезнет причина для контрастного противопоставления их элементной геохимии и условий образования.

Особенностью зоны перехода от известняков и доломитов платформы Кампбелланд к железистым кварцитам формации Куруман, о чем пишут и сами К.Клейн и Н.Бёкес, является **широко проявленная в различных формах деструктивная тектоника**: 1) обилие пород-тектонитов (contorted rocks – limestones a. o.), наглядно запечатленное на рис. 5 и 8 [332]; к ним мы относим и так называемые интракласты, поскольку, как показывает реконструкция фациального профиля железисто-кремнистых формаций и сопряженных с ними известняков и доломитов, последние, как и железистые кварциты, являются глубоководными образованиями зоны шельфа, 2) с одной стороны, резкие контакты между пластами железистых кварцитов и сланцев а с другой – постепенные переходы между сланцами и карбонатными породами, 3) **обилие локальных-региональных разломов** [332: см. текст, рис. 1], 4) нестабильный характер разреза – маленькие варьирующие мощности ритмообразующих пластов, измеряемые первыми метрами-первыми десятками метров, резкое изменение мощности разреза как между скважинами, так и в ЮЮЮ-3 направлении

между пунктами Дерби и Кёгас, достигающее 500 м и более, 5) **дискордантное залегание железистых кварцитов формации Куруман на карбонатных породах платформы Кампбелланд** [332, рис. 1] и т.д.

Из сказанного напрашивается вывод о том, что в разрезе Зоны перехода многие контакты между толщами пород являются тектоническими, но никак не литологическими. **Чтобы избежать ошибок в их интерпретации, начинать реконструкцию (не изучение, а реконструкцию!) железисто-кремнистых формации надо с вещества,** но не с геологии и тектоники. Этот пример показателен еще в одном отношении. К.Клейн и Н.Бёкес привлекают к решению проблемы генезиса железистых кварцитов вмещающие породы – известняки и доломиты – делают их геохимическую контрастность критерием генезиса, тогда, как известно, **самым главным, основным, источником генетической информации об объектах являются сами объекты,** а не вмещающие и ассоциирующие с ними породы (что может дать геохимическая контрастность пашни и лежащих на этой пашне метеоритов для понимания их происхождения?). Чтобы избежать этой и многих других ошибок в интерпретации разрезов с железистыми кварцитами, надо начинать исследования с реконструкции природы и условий образования железистых кварцитов, а не наоборот, как практикуют упомянутые авторы, а реконструкцию (не изучение, а реконструкцию!) природы и условий образования железистых кварцитов – не с тектоники, геологии и петрографии, а с элементной геохимии, но не абстрактной, а той, принципы которой изложены в данной работе и в [23, 25, 29, 50 и др.].

Уникальности в Зоне перехода от карбонатных пород платформы Кампбелланд к железистым кварцитам формации Куруман (Трансвааль, Ю.Африка), нет. Есть другое – она поучительна, поучительна в том отношении, что заставляет еще и еще раз задуматься – теми ли принципами мы руководствуемся в реконструкциях объектов раннего докембрия? Например, правомерно ли игнорировать геологию как науку историческую и продолжать использовать в реконструкциях древних объектов современные псевдоэталонные – современный вулканизм в современных океанах?

Выявленное соответствие пород, слагающих железисто-кремнистые формации, осадкам второй, более глубоководной половины обобщенного фациального профиля служит также веским аргументом против всех разновидностей гипотез метасоматического образования железистых кварцитов [74, 93, 110, 149, 157, 165, 166, 167, 211, 212, 220-225, и др.], равно как и представлений об их формировании из гипотетической кремнисто-магнетитовой лавы [106] или за счет вещества гидротерм в областях активного подводного вулканизма [105, 189, 190, 191, 192, 193, 218, 219, 252, 254, 298, 299, 300, 306, 307 и др.].

Наконец, сама по себе хемогенная карбонатная форма отложения рудного вещества железисто-кремнистых формаций делает привлечение биогенных факторов к их образованию излишним [16, 20, 144, 340, 344 и др.].

Из реконструкции следует, что господство углекислотной восстановительной атмосферы продолжалось до 1,8 (1,6?) млрд лет. На протяжении последующего миллиарда лет – провал в информации как о химизме атмосферы, так и образовании экзогенных железных руд. Следующие по возрасту осадочные железные руды датируются $\approx 0,8$ млрд лет – специалистов с этой эпохой связывают образование еще ряда железисто-кремнистых (?) формаций Мира. Однако здесь еще много неясного как в отношении возраста, так и состава руд, их сложения, фациальной принадлежности, условий образования и т.п. Поэтому, прежде чем делать какие-либо обобщения об этой эпохе, нужны дополнительные и корректные исследования, в том числе и прежде всего с применением методов элементной геохимии. С точки зрения автора, более достоверны данные об образовании в конце позднего протерозоя хемогенных сидеритов месторождений Зигазино-Комаровского района и Бакальского (переотложенные осадочные?), Башкортостан, Россия. Следовательно, не исключено, что в эту эпоху имел место кратковременный возврат углекислотной восстановительной атмосферы раннедокембрийского типа, но уже в иных геолого-тектонических условиях.

По крайней мере с венда-кембрия в атмосфере устойчиво появился молекулярный кислород. С точки зрения автора, его появление явилось следствием ряда процессов: термической диссоциации воды в недрах Земли, опережающей кислород миграцией водорода (как маленького катиона) к поверхности Земли и его последующей диссипации (вместе с гелием) в космическое пространство. Этот механизм, действовавший на протяжении миллиардов лет, привел к автообогащению верхней литосферы кислородом и его локальному проникновению в атмосферу. Возникла жизнь, а с жизнью – фотосинтез и последующий быстрый рост содержания кислорода в атмосфере Земли до его современного уровня.

Высказанная выше идея об источнике первичного кислорода атмосферы (термическая диссоциация воды с последующим автообогащением литосферы кислородом) – прямое следствие реконструкции дометаморфической и первичной природы рудного вещества железисто-кремнистых формаций раннего докембрия. Из последней, в частности, следует, что в процессе метаморфизма железисто-кремнистых формаций имело место окисление железа (II) первичного хемогенного сидерита и что единственным возможным окислителем мог быть только кислород, привносимый в породы формации из внешнего источника (в ассоциирующем с сидеритом силиците

кислород прочно связан с кремнием). Этот важный вывод имеет самое прямое отношение не только к эволюции химизма геосфер Земли, но и к возникновению жизни на Земле.

Реконструкция природы и фациального положения послынного кварца железисто-кремнистых формаций раннего докембрия и механизма их слоистого сложения

В геологии укрепилась практика решать все генетические проблемы одностадийными моделями. В сфере раннего докембрия, где протоосадочные породы, которые сами по себе могут быть продуктом более чем одного процесса и после образования подверглись метаморфизму (прогрессивно-регрессивному или только прогрессивному, или только регрессивному), деструктивной тектонике (в том числе с выпадением наименее устойчивых членов фациального ряда осадочного профиля и т.п.), дело обстоит иначе. В этом (одностадийности предлагаемых моделей железисто-кремнистого рудогенеза) заключена одна из причин многообразия взглядов на образование железисто-кремнистых формаций. Между тем существуют веские аргументы, чтобы рассматривать железисто-кремнистые формации как сложные образования. Один из таких аргументов – физико-химическая несовместимость (антагонизм) кварца и магнетита (гематита). Следовательно, должны существовать процессы (не физико-химические), которые свели их в единую формацию.

На фациальном профиле железисто-кремнистых формаций архея-раннего протерозоя кварцитовые слои появляются на пелагическом конце пелитовой фации сначала в виде единичных слоев, а затем, по мере движения к пелагиали, их количество постепенно возрастает до 20-30% в сланце-кварцитах и, продолжая увеличиваться в малорудных сланце-кварцитах, достигает максимума 45-60% в железистых кварцитах. Мощность кварцитовых слоев в сланце-кварцитах и кварцито-сланцах обычно варьирует от первых миллиметров до 3,3-5 см, но может достигать 15-25 см и более (горизонт K_2^{3-4c} в карьере месторождения Б.Глееватка, Центральное Криворожье), мощность кварцитовых слоев в железистых кварцитах значительно меньше – от долей миллиметра до 1-10 мм, реже больше указанного значения (до 15-25 и, как исключение, до 35 мм и более).

По минеральному составу кварцитовые слои варьируют от существенно кварцевых (содержание кварца свыше 90%) до смешанных за счет примесей магнезиально-железистых карбонатов, силикатов, магнетита, гематита); существенно кварцитовые слои резко преобладают.

В отношении природы послынного кварца высказывались различные точки зрения – коллоидная (в сочетании с коллоидами гидроксидного железа) [170, 171, 205, 352 и др.], биогенная [16, 20 и др.], кластогенная [59, 107 и др.], метасоматическая [149, 166 и др.] и т.д. Не вдаваясь в обсуждение отдельных точек зрения, обратим внимание на общие причины их

несоответствия реальной природе кварца. Такой причиной является отсутствие требуемых эталонов, т.е. эталонов послойного кварца известного состава и происхождения, а в их отсутствие – ограниченные возможности применявшихся до недавнего времени методов реконструкции его природы. Практика показывает, что на современном уровне знаний возможности решения проблемы происхождения послойного кварца ограничены косвенными методами. Однако и на этом пути дело обстоит не так просто.

К такому типу приемов относятся, например, попытки исследователей объяснить природу послойного кварца тем, что пространственное сонахождение кварца и магнетита (гематита) в железистых кварцитах докембрия – результат совместной коагуляции разнозаряженных коллоидов гидроксидного железа и кремнезема. В основу подобного взгляда были положены результаты экспериментальных исследований В.Н.Симакова [197], Ю.С.Мура и Дж.Ю.Мейнарда [352] и др. В частности, исследованиями этих авторов установлен интервал максимальной совместной коагуляции коллоидов гидроксидного железа и кремнезема, проиллюстрирована возможность их раздельной садки и обнаружено стабилизирующее действие на коллоиды органических веществ. Последние положения были использованы, в частности, для объяснения возможности заноса коллоидов гидроксидного железа и кремнезема в пелагические части бассейнов седиментации и ритмичного строения железистых кварцитов. Однако нетрудно показать, что, во-первых, с методологической точки зрения результаты экспериментальных исследований не являются и не могут являться критерием генезиса геологических объектов (хотя бы потому, что в экспериментах не контролируется геологическое время, а любой анализ вне времени – анализ механистический). Во-вторых, кварцитовые слои в железисто-кремнистых формациях переслаиваются не только с рудными слоями, но и с различными по составу сланцами (магнезиально-железистыми, углеродистыми, алюмо-силикатными), карбонатами (сидероплезитом, сидеритом) и т.п. Так что же – и они продукты совместной коагуляции соответствующих коллоидов? В-третьих, пространственное сонахождение кварцитовых слоев с рудными слоями в железистых кварцитах, каким бы устойчивым и тесным ни было, нельзя использовать в качестве критерия их генетической общности: пространственное сонахождение – внешняя форма связи явлений природы и как таковая не может служить критерием их внутренней, т.е. генетической связи. Примером тому – метеориты, которые на все 100% пространственно связаны с Землей и на все 100% являются объектами, не прошедшими Земную эволюцию. В-четвертых, расчеты показывают, что отношение молекулярных количеств железа и кремнезема в железистых кварцитах Кривого Рога (КМА) и др. (0,5 и менее) не укладываются в интервал их максимальной совместной коагуляции, по В.Н.Симакову: 1-1,6 (приводимая в монографии Н.А.Плаксенко [171, с.115, 165 и др.] величина этого отношения в железистых кварцитах КМА, равная 1-1,6, является

ошибкой, поскольку В.Н.Симаков в экспериментах рассчитывал отношение молекулярных количеств Fe_2O_3/SiO_2 , тогда как Н.А.Плаксенко совсем другое отношение – $SiO_2/2Fe_{раств.}$!). В-пятых, предполагаемая гидроксидная природа рудного вещества железисто-кремнистых формаций находится в противоречии с аномальной бедностью железистых кварцитов всеми элементами, типоморфными для коллоидов гидроксидного железа (V, As, Sb, P, B, TR, Y, Sc, U и т.д.). В-шестых, в Природе нет примеров таких физико-химических систем, которые одновременно генерировали бы оксиды/гидроксиды железа и свободный кремнезем в промышленных, тем более – планетарных количествах. Из сказанного следует, что идея представить железистые кварциты докембрия продуктом совместной коагуляции золь кремнезема и гидроксидного железа не может быть принята ни с методологической точки зрения, ни с точки зрения соответствия реальным объектам.

Ключом к пониманию природы послынного карца являются новые (взаимо)контролируемые представления об отложении силикатно-рудного вещества (силикаты магнезиально-железистые) железисто-кремнистых формаций исключительно в форме хемогенных карбонатов – сидероплезита/сидерита, изложенные в предыдущих разделах работы. Итак, тесная пространственная связь кремнезема с карбонатами не является особенностью, свойственной только железисто-кремнистым формациям раннего докембрия. Она наблюдается в верхних свитах Криворожской серии раннепротерозойского возраста и др., а также в более молодые эпохи. Обобщая данные по генезису осадочных кремнистых пород СССР, А.Д.Архангельский [8] показал, в частности, что в фанерозое, в платформенных условиях, массовое отложение кремнезема в виде кремней и т.п. происходило в определенные эпохи в тесной пространственной связи с карбонатными породами, многие из которых представлены к тому же окремнелыми известняками (правильнее писать не окремнелыми, а кремнистыми; к окремнелым же следует относить только те их разновидности, в которых в большом количестве распространены кремни и более редкие агаты). Такую связь А.Д.Архангельский объясняет тем, что они являются характерными морскими хемогенными отложениями эпохи пенеппенизации суши, когда, помимо благоприятного климата к минимуму сводился привнос обломочного материала (как мы покажем ниже, пенеппенизация – важное, но не главное условие их совместной генерации). Кроме упомянутых верхних свит Криворожской серии, явления фациального замещения кремнистых и карбонатных пород наблюдались автором данной работы в мощных кремнисто-карбонатных толщах Хубсугульского фосфоритносного бассейна в МНР (венд – нижний кембрий), в Подмосковном бассейне (карбон- мел) и т.д. Все это наводит на мысль о том, что пространственное совмещение кремнезема и железистых карбонатов в железисто-кремнистых формациях, отложение кремней, в том числе в виде пластовых залежей (МНР, см

выше), с магнезиально-известковыми карбонатами в фанерозое – следствие общей физико-химической причины – **углекислотного выветривания**, которое, судя по нахождению железа в железисто-кремнистых формациях исключительно в хемогенной карбонатной форме и по исключительно широкому распространению карбонатов в составе Криворожской серии вообще, **господствовало в докембрии** (выше было показано, что общее содержание различных по составу карбонатов в породах этой серии к моменту метаморфизма составляло не менее 40%: 24% магнезитов, доломитов и известняков и 16% сидероплезит-сидеритов, см. табл. 3.4.1. В послераннепротерозойское время углекислотное выветривание в наиболее активной форме проявлялось в отдельные эпохи уже в условиях кислородной атмосферы.

В связи с этим следует рассмотреть некоторые аспекты правомерности новых представлений о генезисе послылоного кварца [21, 33, 41. 52]. Как известно, кремнезем ведет себя в различных системах неоднозначно. В магматических расплавах, в расплавах щелочных карбонатов он уподобляется сильной кислоте, о чем свидетельствует образование силикатов и подавление других форм, но в низкотемпературных условиях в водных растворах образующаяся ортокремневая кислота значительно слабее угольной, как об этом можно судить по значениям констант диссоциации этих кислот, табл. 3.75 (величина константы диссоциации является мерой склонности протонных кислот к передаче протона молекуле воды). Поэтому углекислотное выветривание силикатов должно приводить к образованию карбонатов. Но дело не только в этом. Взаимодействуя с силикатами, угольная кислота как более сильная будет вытеснять ангидрит ортокремневой кислоты, причем образующаяся ортокремневая кислота как непрочное соединение будет в своей основной массе коагулировать, в виде геля $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ мигрировать в бассейны седиментации и вместе с железистыми карбонатами участвовать в формировании сложнослоистых кремнисто-железистокарбонатных толщ, представленных в настоящее время реликтивными телами железисто-кремнистых формаций.

Таблица 3.75

Константы диссоциации угольной и ортокремневой кислот
в области низких температур (25-100⁰С) по [155]

Реакции	Константа диссоциации, К		
	25 ⁰ С	50 ⁰ С	100 ⁰ С
$\text{H}_2\text{CO}_3 = \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$	$10^{-6,37^*}$	$10^{-6,31}$	$10^{-6,41}$
$\text{HCO}_3^- = \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$	$10^{-10,33}$	$10^{-10,18}$	$10^{-10,14}$
$\text{H}_4\text{SiO}_4 = \text{H}_3\text{SiO}_4^- + \text{H}^+$	$10^{-9,8}$	$10^{-9,36}$	$10^{-8,90}$
$\text{H}_3\text{SiO}_4^- = \text{H}_2\text{SiO}_4^{2-} + \text{H}^+$	$10^{-11,7}$	$10^{-11,3}$	$10^{-11,0}$

*Установлено, что примерно только 0,26% растворенной CO_2 находится в рстворе в виде H_2CO_3 . С учетом этого значения константа ее диссоциации K_{a1} окажется равной не $10^{-6,37}$, а на два порядка выше.

На возможность образования части кварцитовых (роговиковых) слоев в железисто-кремнистых формациях оз.Верхнего именно таким путем обращают внимание Р.Гаррелс и Ч.Крайст [78]. Однако эти представления оказываются в противоречии с взятой ими за основу гипотезой образования железисто-кремнистых формаций Г.Джеймса [327], в которой, во-первых, отложение рудного вещества мыслится преимущественно в оксидно-гидроксидной форме и, во-вторых, железистые карбонаты и железистые силикаты рассматриваются в качестве синхронных фаций, что противоречит высказыванию Р.Гаррелса и Ч.Крайста (углекислотная атмосфера подавляет образование силикатов – см. выше).

Таким образом, коллоидная $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ является неотъемлемым «побочным» продуктом углекислотного выветривания. Важно подчеркнуть, что в условиях этого типа выветривания образующийся гель $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ не сможет вступать в реакции с магнием, железом и другими элементами с образованием силикатов, поэтому в этом случае, во-первых, обеспечивается максимальный «выход» геля в наиболее «чистом» виде, во-вторых, не может быть первичных силикатов типа шамозита, гриналита, миннесотаита и т.п. Следовательно, не может быть никакой первичной силикатной фации типа тех, которые предполагаются Г.Джеймсом [327], Н.А.Плаксенко [171] и т.д. Симптоматично, что на предложенной Г.Джеймсом схеме фациальной седиментации в палеобассейнах оз.Верхнего [327, рис.3] нет ни вещества кварцитовых, ни силикатных слоев! (рис. 3.40). Первые (кварцитовые слои) им в буквальном смысле выброшены из железистых кварцитов (45-60 объемн.%!). Фациальное положение вторых не определено. Не удалось это сделать и всем последующим исследователям железисто-кремнистых формаций оз.Верхнего.

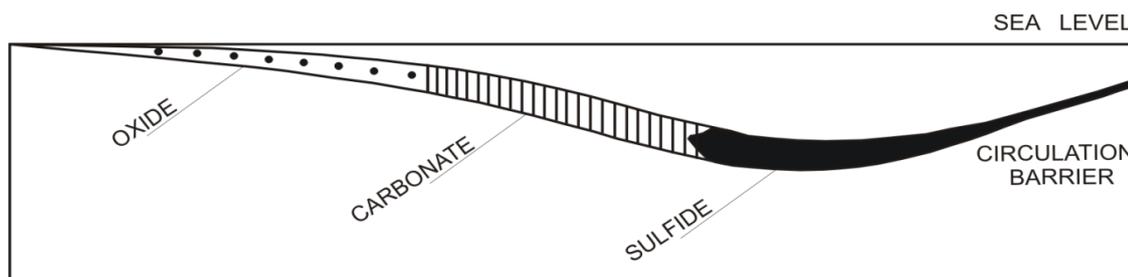


Рис. 3.40. Зоны седиментации соединений железа в гипотетическом барированном бассейне. Докембрий, Канадский щит, район оз.Верхнего (сильно схематизировано) [327]

Чтобы разобраться в природе рудного и нерудного вещества железисто-кремнистых формаций и понять механизм их слоистого сложения, исключительно важно установить фациальное положение вещества кварцитовых слоев и его отношения с другими породами фациального профиля – прежде всего с железистыми карбонатами. Сложность решения этой задачи заключается в том, что в исследованных железисто-кремнистых формациях послойные железистые карбонаты мало где сохранились, а имеющиеся масштабы

обнаженности и вскрытия пород в карьерах недостаточны для прямого прослеживания фациальных переходов первичного вещества в слоях. Дополнительную сложность также вносят метаморфизм, тектоника. Поэтому для суждения о фациальных соотношениях вещества кварцитовых и силикатно-рудных (= карбонатных) слоев приходится прибегать к информации иного рода. Соответственно, автором предложено два практических решения этой задачи – геологическое и геохимическое.

Расположим породы, слагающие железисто-кремнистые формации, в фациальный ряд от грубослоистых сланце-кварцитов к тонкослоистым железистым кварцитам (рис. 3.41, верх).

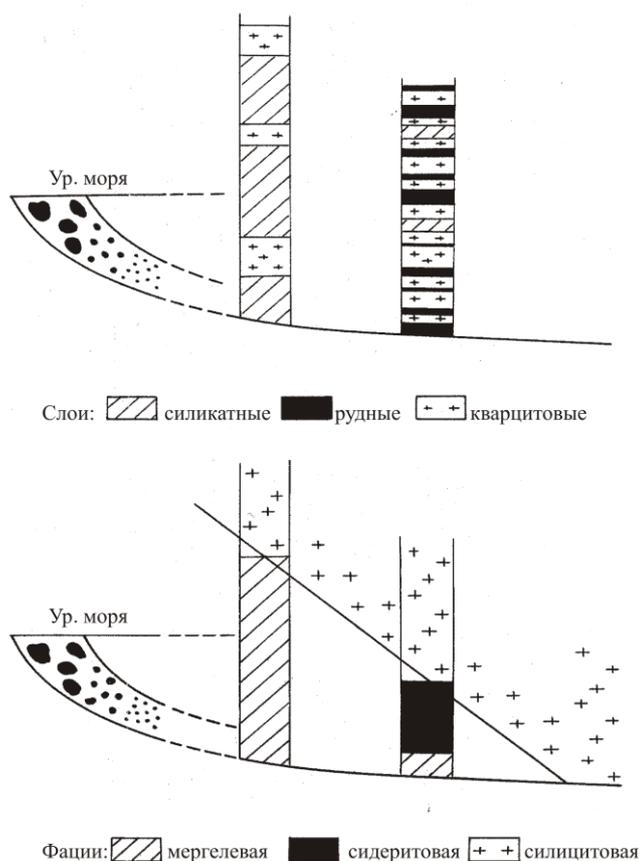


Рис 3.41. Схематическая иллюстрация замещения на фациальном профиле железисто-кремнистых формаций раннего докембрия силикатно-рудного вещества (= магнезиально-железистых и железистых карбонатов) веществом кварцитовых слоев (= силицитом) [33]

Объединим в перечисленных породах силикатные слои (метаморфизованные магнезиально-железистые мергели) с рудными (железистые карбонаты) как имеющими общность состава (карбонатность), мысленно сдвинем силикатно-рудные слои вниз, а кварцитовые вверх, так, как это показано на рис. 3.41 (низ), проведем на этом рисунке линию, разделяющую силикатно-рудные и кварцитовые слои, вплоть до пересечения с линией фациального профиля, и тогда увидим простую и наглядную картину: по мере движения к пелагиали силикатно-рудные слои замещаются слоями кварцитовыми. Следовательно, вещество

кварцитовых слоев по отношению к веществу силикатно-рудных (= сидероплезит-сидеритовых) слоев представляет собой самостоятельную хомогенную фацию, занимающую на фаціальном профиле железисто-кремнистых формаций самое пелагическое положение. Таким образом, породы железисто-кремнистых формаций – продукт наслоения самостоятельных хомогенных фаций: варьирующей по составу магниезально-железисто-карбонатной и силицитовой – следствие трансгрессивно-регрессивной миграции фаций, вызываемой высокопорядковыми эпейрогеническими движениями.

Положенное в основу схемы (см. рис. 3.41) увеличение содержания кварца в породах железисто-кремнистых формаций на фаціальном профиле по мере движения к пелагиали основано на измерении в керне, стенках обнажения пород в карьерах линейных (\approx = объемных) суммарных мощностей силикатных, рудных и кварцитовых слоев. Этому выводу противоречат представления Н.А.Плаксенко [171] и А.А.Глаголева [92], которые, основываясь на данных химических анализов названных пород, пришли к диаметрально противоположному выводу об уменьшении (хотя и незначительному) суммарного содержания кремнезема (силикатного и свободного) к пелагическому концу фаціального профиля. Причины расхождения выводов автора, с одной стороны, и Н.А.Плаксенко и А.А.Глаголева – с другой в оценке изменения содержания кварца в породах фаціального профиля кроются в том, что последние авторы, интерпретируя данные химических анализов, во-первых, не приняли во внимание резкое изменение плотности пород от кварцито-сланцев ($\sim 3,0$) к железистым кварцитам ($\sim 4,0$) и, во-вторых, противоправно объединили кремнезем силикатов силикатных слоев и кварцитовых слоев, что и привело их к неправильному выводу. **Представляется именно этот неправильный вывод заблокировал Н.А.Плаксенко и А.А.Глаголеву (и, возможно, другим) «дорогу» к выяснению механизма слоистого сложения пород железисто-кремнистых формаций.**

Кроме того, выяснить фаціальные соотношения вещества кварцитовых и сидероплезит-сидеритовых (= силикатно-рудных) слоев удастся геохимическим методом на материале образцов реликтовой биминеральной пачки пород мощностью порядка 0,5 м, состоящей из переслаивания сидеритовых и кварцитовых слоев, обнаруженной автором в карьере Новокриворожского месторождения, Центральное Криворожье (рис. 3.42). В районе оз. Верхнего (США), имеются формации, в которых подобные породы распространены значительно шире. Так, например, формация Айрон-Ривер на всю свою мощность около 100 м состоит из переслаивания сидеритовых и кварцитовых слоев [326]). В основу геохимического метода положено закономерное уменьшение в осадочных бассейнах количества сквозного седиментирующего вещества по мере движения к пелагиали.



Рис. 3.42. Биминеральный сидеритовый кварцит 75% натуральной величины. Новокриворожское месторождение, карьер. Светлые слои – кварцитовые, «черные» – сидеритовые. Нижняя часть рисунка иллюстрирует внутрислоевую тектоническую брекчию – следствие сдвижения слоев с контрастными физико-механическими свойствами (хрупкое – пластичное).

Поэтому в продолжение реконструкции вещественной природы железисто-кремнистых формаций нами было проведено дополнительное изучение закономерностей распределения редкоземельных и ряда других элементов-индикаторов в кварцитовых и сидеритовых слоях названной выше пачки. В число анализировавшихся образцов были включены серия из трех последовательно сменяющих друг друга слоев: сидеритовый – светло-зеленый кварцитовый – сидеритовый, и на расстоянии нескольких сантиметров еще один кварцитовый слой светло-сероватого цвета. Содержание элементов определяли инструментальным нейтронно-активационным методом (его краткая характеристика приведена в разделе 3.3.1.2.) и в [51]. Полученные результаты приведены в табл. 3.76.

Таблица 3.76

Распределение РЗЭ и ряда других элементов-индикаторов в сидеритовых и кварцитовых слоях биминеральной сидерито-кварцитовой пачки (карьер Новокриворожского месторождения, зона перехода от 3-4-го силикатного (сланцевого) горизонта к 4-му железистому) [51]

Элементы	Слои, содержание элементов, г/т			
	сидеритовый – 1	кварцитовый – 2	сидеритовый – 3	кварцитовый 4
La	3,1	0,09	1,4	0,07
Sm	0,72	0,04	0,40	0,03
Eu	0,52	0,11	0,30	0,19
Tb	0,19	0,01	0,09	0,008
Yb	0,74	0,05	0,24	0,04
Lu	0,14	0,01	0,04	0,008
ΣTR	19,9	0,9	9,3	0,8
Eu/Eu*	1,9	7,9	2,0	16,8
La/Yb	4,2	1,8	5,8	1,8
U	0,08	0,02	0,06	0,01
Th	0,1	0,09	0,1	
Sb	0,4	0,06	0,2	
W	0,7	0,3	0,8	
Au	0,001	0,001	0,002	0,001

1 – сидеритовый слой темно-коричневого цвета, мощность слоя 1,5 см; 2 – кварцитовый слой светло-зеленоватого цвета, мощность слоя 0,5 см; 3 – сидеритовый слой темно-коричневого цвета, мощность слоя 0,5 см; 4 – кварцитовый слой светло-сероватого цвета, мощность слоя 1,0 см.

Для определения полной суммы РЗЭ и оценки изменчивости европиевого максимума и величины La/Yb отношения было проведено нормирование содержания РЗЭ в сидеритовых и кварцитовых слоях, используя данные по этой группе элементов в хондритах, по Л.Хаскину и др. [312]. Результаты нормирования внесены в табл. 3.76 и иллюстрируются рис. 3.43. Данные, приведенные в табл. 3.76 и на рис. 3.43, позволяют сделать следующие выводы: 1) сидеритовые и кварцитовые слои резко отличаются как по абсолютному содержанию элементов-индикаторов, так и по величине Eu/Eu* аномалии и La/Yb отношения, 2) если принять во внимание закономерности распределения элементов-индикаторов в породах фациального профиля от кварцито-сланцев к железистым кварцитам (см. раздел 3.4), а именно, во-первых, уменьшение абсолютного содержания элементов-сорбатов, во-вторых, трансформацию Eu/Eu* аномалии из отрицательной в положительную и, в-третьих, уменьшение в том же направлении La/Yb отношения, то эти закономерности получают логичное продолжение, если на фациальном профиле в области отложения хемогенных фаций расположить протосидериты ближе к берегу, а протокварциты (силициты) – дальше от берега (к пелагиали). В результате фациальный ряд пород железорудной Криворожской серии, УЩ примет вид, показанный на рис. 3.44. В этом ряду геохимическими особенностями силицитовой фации, завершающей фациальный профиль осадков железисто-кремнистой формации Криворожской серии раннего протерозоя, являются: 1) самое низкое среди пород

формации абсолютное содержание элементов-сорбатов, 2) самое низкое La/Yb отношение и 3) максимальная величина Eu/Eu* аномалии. Эти выводы логично распространить на железисто-кремнистые формации не только раннего протерозоя, но и позднего архея.

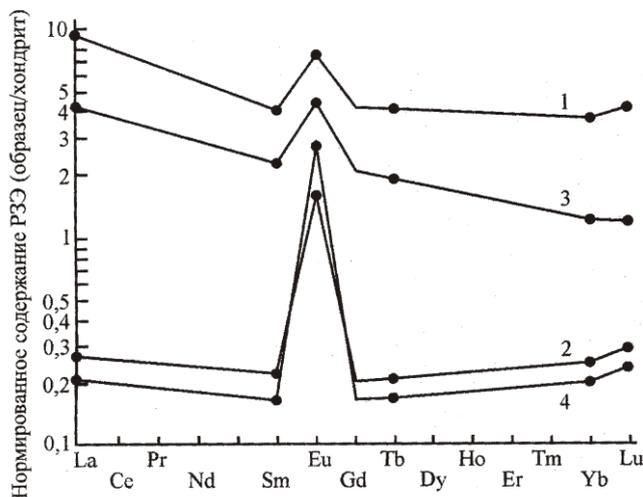


Рис. 3.43. Закономерности нормированного распределения РЗЭ в мономинеральных сидеритовых и кварцитовых слоях сидерито-кварцитовой пачки ($K_2^{3-4c} - K_2^{4ж}$) железисто-кремнистой формации Криворожской серии, Центральное Криворожье, карьер Новокриворожского месторождения (мощность пачки 0,5 м, протяженность без признаков выклинивания более 1300 м); номера образцов соответствуют номерам в табл. 3.5.1.

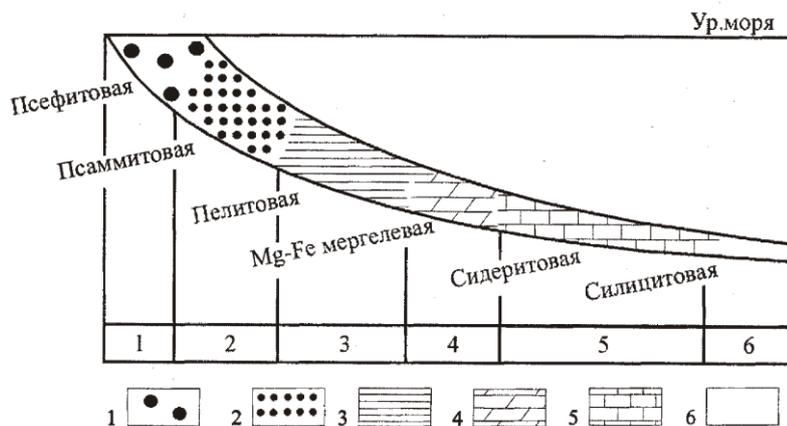


Рис. 3.44. Реконструированный фациальный профиль первичных осадков железорудной Криворожской серии, УЩ [23, 25, 52 и др.].
 Фации: 1 – псефитовая, метаконгломераты, 2 – псаммитовая, метапесчаники, 3 – пелитовая, алюмосиликатные сланцы (сланцевые, гранато-сланцевые и др.), 4 – Mg-Fe мергелевая, 5 – сидеритовая (слои рудные: сидерит-магнетитовые, магнетитовые, гематит/мартит-магнетитовые), 6 – силицитовая (слои кварцитовые)

Таким образом, резюмируя результаты, полученные геологическим и геохимическим методами, мы приходим к одним и тем же выводам о том, что, во-первых, на фациальном профиле железисто-кремнистой формации Криворожской серии вещество кварцитовых слоев, представленное силицитом, занимало по отношению к хемогенным

сидеритам крайнее пелагическое положение, и, во-вторых, механизмом слоистого сложения пород железисто-кремнистых формаций была трансгрессивно-регрессивная миграция в древних бассейнах седиментации двух смежных «растянутых» хомогенных фаций – сидероплезит-сидеритовой и силицитовой, вызываемая периодическим изменением тектонического режима – высокопорядковыми эпейрогеническими движениями, характерными для стадии квазистационарного равновесия в эволюции подвижных зон (рис. 3.45). Предложенную выше причину слоистости пород железисто-кремнистых формаций логично распространить не только на породы железорудной серии Кривового Рога, но и железорудные серии раннего докембрия вообще.

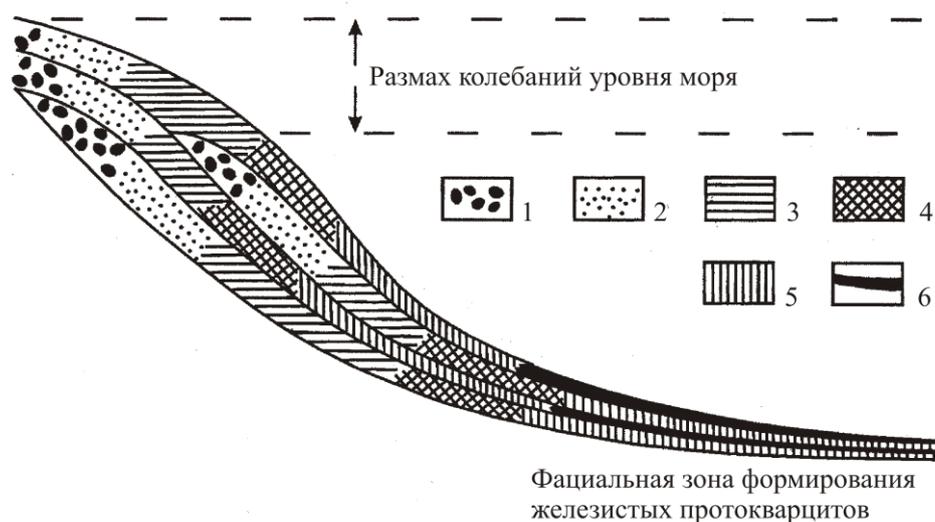


Рис. 3.45. Схема, иллюстрирующая механизм формирования слоистого сложения пород железорудных серий раннего докембрия [25 и др.].
1 – конгломераты, 2 – песчаники, 3 – глины, 4 – магнезиально-железистые мергели, 5 – железистые карбонаты, 6 – силициты

В разделах 3.4 и 3.5 двухступенчатой реконструкцией развернуто полиритмичное строение железисто-кремнистых формаций раннего докембрия в полный фациальный профиль (в разделе 3.4 – переслаивание горизонтов, слагаемых кварцито-сланцами и железистыми кварцитами, в разделе 3.5 – переслаивание слоев в кварцито-сланцах и железистых кварцитах). После того, как выяснена первичная природа силикатно-рудного вещества и вещества кварцитовых слоев, его фациальное положение на профиле и механизм слоистого сложения, логично вернуться к железисто-кремнистым формациям и дать им следующее определение на достигнутом уровне знаний: железисто-кремнистые формации раннего докембрия – разномасштабные в различной степени сохранившиеся реликты сложного (низко-высокопорядкового) метаморфизованного хомогенного флиша, объединяющего два высокопорядковых «элементарных» хомогенных флиша, один из

которых формировался путем трансгрессивно-регрессивной миграции силицит-сидероплезитовых (с примесью глинистого материала) осадков, а второй – сидерит-силицитовых, в один низкопорядковый, который также формировался путем трансгрессивно-регрессивной миграции, но не отдельных, а смежных групп осадков – силицит-сидероплезитовых (с примесью глинистого материала) и сидерит-силицитовых. Реконструированный фациальный профиль пород, слагающих железисто-кремнистые формации, отвечает бассейновым осадкам, формирующимся за счет сноса вещества в бассейны седиментации с их окружающей суши. Не существует признаков участия вулканизма в образовании железисто-кремнистых формаций, следовательно, отпадает необходимость в выделении железисто-кремнистых формаций типа Алгома, Балтийский, Верховцевский. Ранее предположение о трансгрессивно-регрессивной миграции как возможной причине переслаивания пород сланцевых и железистых горизонтов (но не пород, слагающих горизонты) железисто-кремнистой формации высказывал Ю.Г.Гершойг [88].

Выполненная автором полная реконструкция природы рудного и нерудного вещества железисто-кремнистых формаций и механизма их слоистого сложения раннего докембрия имеет ряд следствий. Это и углекислотный восстановительный характер древней атмосферы, и формирование не в океанах, а в конечных водоемах стока (осадочных бассейнах), и отрицание роли вулканизма в образовании цитируемых формаций и т.д.. Их читатель найдет в соответствующих главах. Дополним изложенные следствия еще двумя. Во-первых, породы, слагающие железисто-кремнистые формации, прежде всего железистые кварциты, являются не монопородами (продуктами совместной коагуляции различных по составу осадков, и т.п.), а сложными – существенно двухкомпонентными непарагенными породами (первично – силицит-сидероплезитовыми, сидерит-силицитовыми), сведенными воедино механическим, а не генетическим/парагенетическим процессом. Это потребовало изменений и в номенклатуре пород, слагающих железисто-кремнистые формации, стали более определенными задачи номенклатуры: 1) содействовать утверждению геологии как науки исторической, 2) закреплять новое знание [45]. Во-вторых, стало необходимым внести изменения и в генетическую классификацию железных руд месторождений России, в частности, убрать не оправдавшую себя классификацию железистых кварцитов на осадочный и вулканогенно-осадочный формационные типы – соответственно Криворожский/Супериор и Балтийский, Верховцевский/Алгома – и привести Классификацию в соответствие с регламентом этой процедуры [43].

В схеме реконструкция природы рудного и нерудного вещества железисто-кремнистых формаций раннего докембрия и механизма их разнопорядкового слоистого сложения приведена на рис. 3.46.

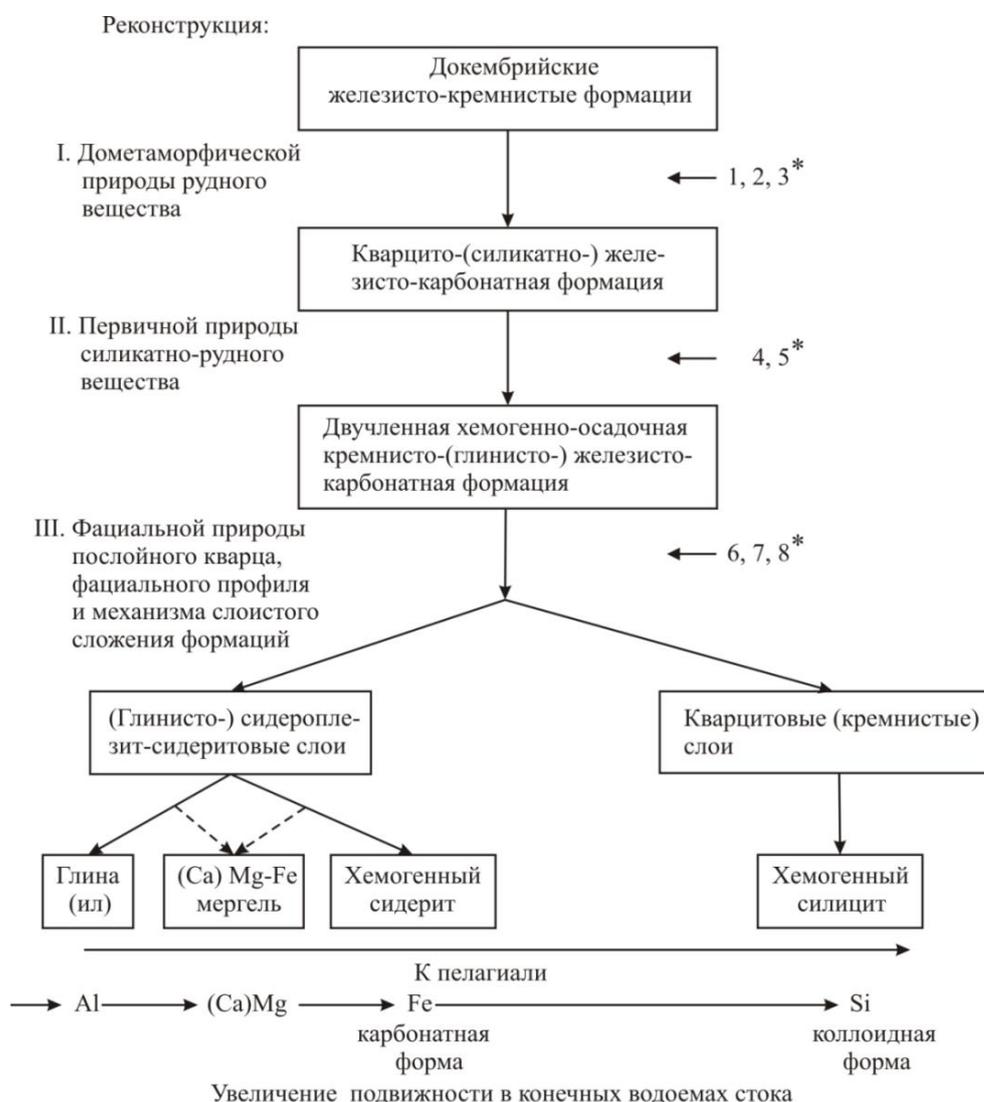


Рис. 3.46. Схема реконструкции дометаморфической и первичной природы рудного и нерудного вещества железисто-кремнистых формаций и механизма их слоистого сложения (* – номера методов реконструкции, см. текст пояснения к рис. 3.46) [25]

Пояснения к рис. 3.46. Один из главных результатов исследований автора по проблеме генезиса ЖКФРД – создание трехступенчатой схемы реконструкции природы и условий их образования. Многоступенчатость схемы – следствие того, что железисто-кремнистые формации – конечный продукт ряда процессов – полифациального осадкообразования (вещество силикатных, рудных и кварцитовых слоев), эпейрогенического тектоногенеза и связанной с ним трансгрессивно-регрессивной миграции фаций и групп фаций, прогрессивно-регрессивного метаморфизма, деструктивной тектоники. Перечисленные процессы принципиально различны, и их реконструкция требует применения индивидуального набора методов.

Ниже для каждой ступени (I, II, III) приведены методы и критерии реконструкции и проинтерпретированы полученные результаты.

Объект реконструкции – дометаморфическая природа рудного вещества железистых кварцитов.

Методы реконструкции – сравнительный анализ: 1) абсолютного содержания элементов-сорбатов (V, As, P, TR, Sc и др.) в железистых кварцитах, окисно-гидроксидных осадочных железных рудах, карбонатных породах и карбонатных железных рудах, 2) то же в железистых кварцитах и ассоциирующих с ними углеродистых сланцах, 3) величины 1000Li/Mg отношения в железистых кварцитах, окисно-гидроксидных осадочных железных рудах, карбонатных породах и карбонатных железных рудах.

Критерии реконструкции – контрастное отличие железистых кварцитов по абсолютному содержанию элементов-сорбатов (см. выше) и величине 1000Li/Mg отношения от окисно-гидроксидных осадочных железных руд и углеродистых сланцев и, наоборот, полная элементно-геохимическая аналогия железистых кварцитов с карбонатными породами и карбонатными железными рудами.

Интерпретация полученных результатов. Дометаморфическая карбонатная природа рудного вещества железистых кварцитов (сидероплезит, сидерит) вне зависимости от их абсолютного возраста (поздний архей – ранний протерозой), геолого-тектонической позиции, формы и залегания, ассоциации с вмещающими породами, минерального состава (степени и ступени метаморфизма) и т.п.

Объект реконструкции – первичная природа силикатно-рудного вещества железисто-кремнистых формаций и механизма слоистого сложения пород формаций (переслаивание пород силикатных и железистых горизонтов).

Методы реконструкции. Сравнительный анализ: 4) мощностей слоеобразования в ряду пород «кварцито-сланцы – малорудные сланце-кварциты – железистые кварциты» с учетом выявленной дометаморфической карбонатной формы рудного вещества во взаимосвязи с 5) закономерностями распределения в породах этого ряда абсолютного содержания элементов-сорбатов и величины 1000Li/Mg отношения.

Критерии реконструкции: 4) закономерное уменьшение мощности слоеобразования в ряду пород «кварцито-сланцы – железистые кварциты» и 5) отрицательный тангенс угла наклона кривой упорядоченного распределения элементов-сорбатов и величины 1000Li/Mg отношения в породах цитируемого ряда.

Интерпретация полученных результатов. Выявленные элементно-геохимические закономерности в ряду «кварцито-сланцы – железистые кварциты» свидетельствуют о принадлежности пород этого ряда фациальному профилю бассейновых осадков, т.е. осадкам,

формирующимся за счет сноса вещества с окружающей бассейны суши. Самое пелагическое положение железистых кварцитов на этом профиле позволяет интерпретировать их рудное вещество (железистые карбонаты – см. ступень реконструкции I) как хемогенное железистокарбонатное. В свою очередь, исключительно хемогенная карбонатная форма отложения железа железистых кварцитов и их планетарное распространение достаточны для вывода о господстве в раннем докембрии углекислотной восстановительной атмосферы.

Слоистое сложение железисто-кремнистых формаций (переслаивание горизонтов/пачек, слагаемых кварцито-сланцами – железистыми кварцитами) – следствие низкопорядковой трансгрессивно-регрессивной миграции сложных осадков, см. ниже.

I

Объект реконструкции – первичная природа вещества кварцитовых слоев железистых кварцитов (железисто-кремнистых формаций), механизм слоистого сложения пород, слагающих железисто-кремнистые формации (кварцито-сланцевые и кварцитовые) кварцитовых и силикатно-рудных (Mg-Fe мергели, хемогенные сидериты) слоев, 7) сравнительный анализ силы угольной и ортокремневой кислот в экзогенных условиях раннего докембрия – господства углекислотной восстановительной атмосферы, 8) анализ закономерностей распределения сквозных элементов-сорбатов и параметров Eu/Eu^* и La/Yb в «практически» неметаморфизованных биминеральных слоистых сидеритовых кварцитах (породах, состоящих из чередования сидеритовых и кварцитовых слоев мощностью от первых мм до 50-70 мм, см. рис. 3.42).

Критерии реконструкции: 6) пересечение линией, разделяющей суммарные мощности силикатно-рудных и кварцитовых слоев кварцито-сланцев – железистых кварцитов, линию фациального профиля формации непосредственно за железистыми кварцитами (см. рис. 3.41), 7) одновременная детерминированная генерация свободного кремнезема и бикарбонатов Fe, Mg, Ca и др. и их одновременная миграция в бассейны седиментации (при подавлении силикатообразования) как следствие господства углекислотной восстановительной атмосферы, 8) согласованное уменьшение абсолютного содержания сквозных элементов-сорбатов с уменьшением La/Yb отношения и, наоборот, с увеличением Eu/Eu^* отношения в кварцитовых слоях по сравнению с сидеритовыми.

Интерпретация полученных результатов: все перечисленные критерии (более низкое содержание сквозных элементов-сорбатов в кварцитовых слоях по сравнению с сидеритовыми, более низкая величина La/Yb отношения и, наоборот, более высокая величина Eu/Eu^* отношения и др. (см. выше) свидетельствуют о более пелагическом положении на фациальном профиле вещества кварцитовых слоев по отношению к веществу сидеритовых слоев, следовательно, о его также хемогенной природе. В свою

очередь из этого следует, что слоистое сложение пород железисто-кремнистых формаций – результат трансгрессивно-регрессивной миграции существенно двух смежных хомогенных фаций – сидеритовой и силицитовой, генерируемой высокопорядковыми эпейрогеническими движениями в условиях их квазистационарного режима.

Реконструкция фациального профиля железисто-кремнистых формаций, в частности установление природы и фациального положения вещества кварцитовых слоев, имеет, кроме того, большое теоретическое значение. Речь идет о необходимости дополнить обобщенный (идеальный) профиль бассейновых осадков Н.М.Страхова [205] еще одной, самой пелагической, силицитовой фацией (рис. 3.47).

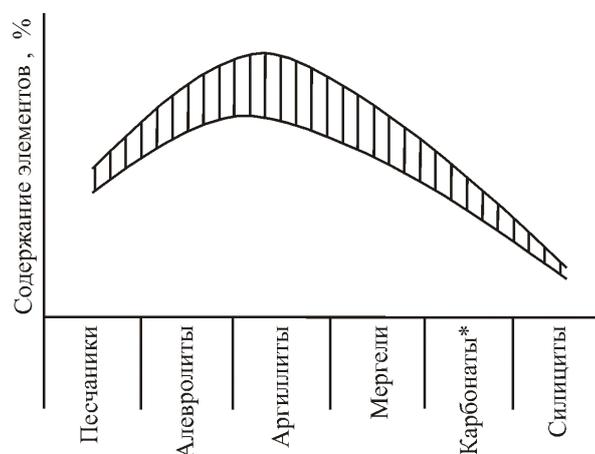


Рис. 3.47. Обобщенный (идеальный) фациальный профиль бассейновых осадков гумидных зон и упорядоченное распределение элементов (сглаженная модификация) по Н.М.Страхову [205] с дополнениями автора.

* В раннем докембрии – хомогенные магнезиты, доломиты, известняки, сидериты, в фанерозое – хомогенные известняки и, в значительно меньшей степени, доломиты

Теперь становится очевидным, что в докембрии, по крайней мере в эпохи образования железисто-кремнистых формаций, воды древних бассейнов седиментации были пересыщены кремнеземом, как ранее предполагали некоторые исследователи [371]. Это же, несомненно, имело место и в более поздние эпохи в фанерозое. Так, по М.И.Будыко и др. [69], в течение фанерозоя было шесть максимумов концентрации CO_2 , заметно превышавших среднее значение этой концентрации: в раннем ордовике, раннем карбоне (максимальная концентрация за весь фанерозой), ранней перми, среднем триасе, поздней юре и позднем мелу. В фанерозое атмосфера в среднем содержала примерно в четыре раза больше CO_2 по сравнению с современной эпохой, а диапазон изменений концентрации CO_2 составлял от 0,03 (современная эпоха) до почти 0,3% (ранний карбон). Поэтому логично предположить, что в перечисленные эпохи или, по крайней мере, в эпохи

максимальной концентрации CO₂ в отличие от современной эпохи – воды бассейнов седиментации фанерозоя содержали избыточный кремнезем.

Негативные тенденции в обосновании генезиса железисто-кремнистых формаций раннего докембрия

Практика более чем полуторавековых исследований показала, что реконструкция железисто-кремнистых формаций – непростая задача. За неимением древних эталонов такой ее делают: 1) отсутствие современных аналогов железисто-кремнистых формаций, 2) многообразие условий их залегания, 3) слоистое сложение с переслаиванием казалось бы несовместимых минералов – кварца и оксидов железа, 4) метаморфизм: изменчивость минерального состава и сложность установления временных соотношений минералов, 5) в отсутствие методов контроля неоднозначность восприятия геологических в широком смысле признаков формаций и их интерпретации, 6) информационное давление, исходящее от авторитетных ученых-геологов (Н.М.Страхов, Г.Л.Джеймс, Д.С.Коржинский, Н.П.Семененко, Я.Н.Белевцев, Г.А.Гросс, К.Клейн, А.Ф.Трендалл, П.Э.Клауд и др.) и материалов исследований в сопряженных областях – изотопной и вещественной геохимии углеродистого вещества, изотопной геохимии сульфидной серы, в том числе углеродистого вещества и сульфидов, содержащихся в железисто-кремнистых формациях, и т.п., 7) отсутствие методико-методологических исследований в сфере применимости тех или иных методов реконструкции к железисто-кремнистым формациям и т.д.

В целях восполнения пробела именно в сфере методико-методологических исследований автором опубликованы брошюра [24] и ряд критических статей [22, 27, 31, элементной геохимии анализируются причины многообразия взглядов на происхождение железисто-кремнистых формаций, а также недостатки в обосновании наиболее распространенных гипотез. Они – следствие объективных и субъективных причин. Они сводятся к следующим негативным тенденциям.

Упрощенчество, т.е. игнорирование геологического времени во всех его аспектах, в том числе и прежде всего использование в реконструкциях современных эталонов вместо требуемых, но не существующих древних (создание древних эталонов трудно решаемая задача), преуменьшение метаморфизма железисто-кремнистых формаций вплоть до его полного отрицания [171, 205, 327, 331, 334 и многие др.], подмена метаморфизма диагенезом, отношение к кварцу в железистых кварцитах как к безликому балласту, который можно не замечать, а «при необходимости» в буквальном смысле выкинуть [181,

Генетическое моделирование на основе псевдогенетических признаков (таким его делает отсутствие древних эталонов и методов контроля): отсутствие сидерита в средне-высокометаморфизованных железистых кварцитах, воспринимаемое как его реальное отсутствие в первичном рудном веществе – следствие невозможности восстановления исчезнувших в процессе метаморфизма фаз геологическими, петрографическими и изотопно-геохимическими методами (очень распространенная ошибка), отождествление оолитоподобных структур (гранулярных и др.) железистых кварцитов с реальными оолитами (очень распространенная ошибка) [87, 90; и др.], интерпретация признаков замещения магнетитом роговых обманок, диопсида и др. доказательством метасоматического образования железистых кварцитов (распространенная ошибка), принятие тектонических контактов железистых кварцитов с вмещающими породами за литологические (очень распространенная ошибка), отождествление внутрислоевых тектонических брекчий в породах железисто-кремнистых формаций с туфосланцами, туфобрекчиями с выводами о вулканогенно-осадочном образовании железистых кварцитов (распространенная ошибка), принятие микроструктур, образуемых углеродистым веществом в породах железорудных серий раннего докембрия за реликты сине-зеленых водорослей и др. с выводами о присутствии кислорода в раннедокембрийской атмосфере (очень распространенная ошибка), то же – строматолитов [194], принятие тектонических (?) структур, структур выщелачивания Канадский щит [327; и др.]), отождествление тектонитов с микритами [332], и многие другие.

Словесное изобретение фактов. Монография В.И.Фонарева [234] озаглавлена «Минеральные равновесия железистых формаций докембрия». На самом деле никаких равновесий в железистых формациях не было и нет. Во-первых, в нашем распоряжении нет таких эталонных железистых формаций, которые образовались бы в равновесных условиях. Поэтому сравнивать не с чем. Во-вторых, у геологов нет даже критериев одновременности образования минералов, а о критериях равновесности и говорить не приходится [27]. В-третьих, равновесность – синоним смерти материи, отрицание ее непрерывного движения, изменения, развития (в основе движения материи лежит неоднородность, и материя в процессе движения ничего другого, кроме неоднородности, не создает) [46].

Монография П.М.Горяинова и Н.Л.Балабонова [101] озаглавлена «Структурно-вещественные парагенезисы железных руд докембрия Кольского полуострова». И в этом случае требуемых эталонных «структурно-вещественных парагенезисов железных руд» нет – сравнивать не с чем. В основу выделения «структурно-вещественных парагенезисов» названными авторами положены пространственные взаимоотношения железных руд с вмещающей средой, что противоречит законам логики познания. Далее, о какой парагенности

железных руд с породами линзовидно-чешуйчатых ансамблей может идти речь, если сами железные руды (железистые кварциты) состоят из минералов-физико-химических антагонистов – кварца и магнетита (гематита) в объемном соотношении 45-60:30-35. С точки зрения сложения, петрохимии и элементной геохимии железистые кварциты Оленегорского, Кировогорского и других месторождений Приимандровского района Кольского полуострова – полные аналоги железистых кварцитов Кривого Рога, КМА, которые никаких ансамблей в понимании П.М.Горяинова и Н.Л.Балаболина не образуют, из чего следует, что «образование» ансамблей (опять же в понимании П.М.Горяинова и Н.Л.Балаболина) и генезис железистых кварцитов – явления между собой не связанные.

К этому же типу приемов относятся словесные превращения геологических объектов, например кварц-магнетит-гиперстеновых, гиперстен-магнетитовых и других высокожелезистых образований брянского типа в пределах Курско-Бесединского и других раннеархейских геоблоков КМА в продукт высокоградиентного метаморфизма высокожелезистых комагнит-базальтовых вулканитов в условиях гранулитовой фации (Чернышов, 1996, с. 14).

Точно таким же образом исследователи внутрислоевые тектонические брекчии в породах железорудных серий раннего докембрия превращают в туфобрекчии и туфосланцы, а железисто-кремнистые формации из осадочных в вулканогенно-осадочные [241 и др.].

Порочная логика реконструкции генезиса железисто-кремнистых формаций раннего докембрия от тектоники, геологии и петрографии к генезису их рудного и нерудного вещества. В условиях отсутствия требуемых древних эталонов руководствоваться в реконструкциях такого рода, даже не ставя перед собой задачу их создания, следует теми принципами, которые должны если не привести к решению обсуждаемой проблемы, то, по крайней мере, сузить поиски искомого решения. Практика исследований в сфере раннего докембрия показывает, что вещество геологических объектов устойчивее к изменениям по сравнению с условиями, в которых оно находится, а в железорудных сериях раннего докембрия вещество железистых кварцитов является самым устойчивым по сравнению с вмещающими их, подстилающими и кроющими породами. Поэтому акцент в реконструкциях объектов раннего докембрия должен быть сделан на веществе, а не на условиях их нахождения (тектонике), залегания (геологии) и т.п. Однако и вещество пород по устойчивости к изменениям неравноценно. В условиях метаморфизма структуры пород и их минеральный состав – самые изменяемые признаки: исчез первичный минерал, например сидерит, и восстановить его первичный статус петрографическими, изотопно-геохимическими методами нельзя. Поэтому давно пора отказаться от бесплодных попыток тектонического, геологического, петрографического и изотопно-геохимического решения

проблемы генезиса ЖКФРД, тем более, что эта проблема просто и надежно решается методами элементной геохимии (см. раздел 3.3).

Тенденциозная подборка аргументов в моделях железисто-кремнистого рудогенеза (и не только железисто-кремнистого рудогенеза). Примером тому – упомянутое выше вольное обращение с кварцем в моделях железисто-кремнистого рудогенеза от его игнорирования вплоть до полного априорного выбрасывания (45-65% по объему). То же в отношении разработанных автором принципов и методов элементно-геохимической реконструкции природы и условий образования железисто-кремнистых формаций раннего докембрия, и т.д.

Если к самой древней на текущий момент железисто-кремнистой формации Исуа в Зап.Гренландии применить разработанные автором элементно-геохимические критерии (конечные водоемы стока) – не океаны, а именно бассейны седиментации, на что указывает слоистое сложение пород исследуемой железисто-кремнистой формации от бассейновой океанической седиментации не контролируется эпейрогеническими движениями, поэтому океаническим осадкам свойственно существенно неслоистое сложение). Оправдано проэкстраполировать образование железорудных бассейнов еще на 200-400 млн лет вглубь геологической летописи. Но чтобы проникнуть еще дальше в геологическое прошлое Земли (>4,0 млрд лет), нужно изыскивать иные возможности,

Как справляются исследователи с решением этой еще более сложной задачи?

Особенно большие перспективы в этом направлении специалисты связывают с локальным изотопным анализом цирконов на масс-спектрометрах вторичных ионов (ионных микрондах), возможностью их надежного датирования «в точке» и генезиса с применением катодолюминисценции [311] и других методов. В частности, исследования проводились на цирконах, выделенных из гнейсов и метаосадочных (? – И.Б.) пород гнейсового комплекса Нэрайер, кратона Илгарн (Зап.Австралия). Согласно Дж.Майерсу монцо- и сиеногранитов. В значительно меньшей степени в этом комплексе распространены метаосадочные породы, на которые приходится порядка 10% картируемой площади. Эти породы трассируются тонкими прерывистыми согласными с общим напластованием (?) телами, реже ими слагаются тела большей мощности (толщи Маунт-Нэрайер и Джек-Хиллз).

Среди метаосадочных пород преобладают кварциты и железистые кварциты, в меньшей степени распространены метаморфизованные пелиты и породы промежуточного

состава. В более мощных разрезах (толща Джек-Хиллз) наряду с перечисленными породами описаны горизонты кварцитов с косою и градационной слоистостью и слои метаморфизованных конгломератов с кварцевой галькой. Эти кварциты обычно содержат фуксит и тонкие слои тяжелых минералов. В ассоциации с метаосадочными конгломератами в толще Джек-Хиллз широко распространены псевдоконгломераты, которые образовались в процессе складкообразования и дробления кварцевых жил.

В метаконгломератах толщи Джек-Хиллз наряду с большой популяцией цирконов возрастом 3,6-3,3 млрд лет и средним изотопным составом кислорода $\delta^{18}\text{O} = 6,3\text{‰}$ выявлены еще более древние цирконы возрастом 4,4-4,0 млрд лет, изотопный состав кислорода которых выше мантийных значений – соответственно 6,8-7,4 и 5,3 ‰ [357]. С точки зрения упомянутых авторов это свидетельствует о том, что уже 4,4 млрд лет назад существовала континентальная кора и магмаобразование сопровождалось ассимиляцией или плавлением пород с высоким содержанием тяжелого изотопа кислорода. Предполагают, что такими породами могли быть осадки, гидротермально измененные породы, подвергшиеся низкотемпературному взаимодействию с водой, и др. Из этого, как считают У.Пэк и др. [357], следует, что уже 4,4 млрд лет назад на Земле существовали жидкая вода и, возможно, появились первые океаны.

При всей привлекательности этого вывода с его обоснованием трудно согласиться по следующим причинам.

1. Во-первых, нет (еще не созданы) древних генетических эталонов – раннеархейских цирконов, изотопный состав кислорода которых был бы функционально однозначно связан с зарождением континентальной коры, появлением водных резервуаров и тем более океанов на Земле, а то, что используется в качестве эталонов – это древние цирконы, в которые вложена желаемая **современная** информация; те же недостатки присущи и другим видам изотопной информации – Sm-Nd [46], Rb-Sr.

Как показывает опыт реконструкции ЖКФРД, отсутствие требуемых эталонов можно заменить критериями, но только такими, которые **одновременно**, во-первых, не зависят от геологического времени, во-вторых, по своему достоинству относятся к категории внутренних, существенных, в-третьих, устойчивы к метаморфизму и в-четвертых, имеют реконструкционное значение, т.е. теми признаками, которые необходимы и достаточны для создания соответствующих древних эталонов. Работ с обоснованием наличия такого рода признаков в цирконовой системе нет (это, разумеется, не исключает того, что в раннем архее более 4,0 млрд лет тому назад на Земле уже существовали жидкая вода и бассейны седиментации (но только не океаны). В частности, в отношении изотопного состава кислорода цирконов как потенциального индикатора появления на Земле жидкой воды и

океанов еще много неясного, поскольку изотопный состав кислорода геологических объектов – функция многих переменных, все из которых – неизвестное (изотопный состав кислорода источника, кинетика процесса формирования его изотопного состава, термодинамический эффект в этом процессе, изотопный состав кислорода водного флюида и т.д.). Ненадежность изотопного состава кислорода как индикатора геологических процессов далекого прошлого рассматривалась автором на примере реконструкции природы рудного и нерудного вещества железисто-кремнистых формаций раннего докембрия [24, 42].

. Нет альтернативы изотопному составу кислорода цирконов как источнику информации о появлении жидкой воды, в том числе в форме океанов; иначе говоря, нет методов контроля (прежде всего объективного!), а как без контроля убедиться в обоснованности приведенного выше вывода?

. С точки зрения автора, гнейсы не метаморфические, а метасоматические породы. Об этом свидетельствует следующее: 1) в раннем протерозое железисто-кремнистые формации представлены многопластовыми толщами протяженностью во многие десятки – сотни километров, а в гнейсовом комплексе Нэрайер от этих толщ сохранились тонкие прерывистые тела, часть железорудных толщ срезана надвигами, но, несомненно, значительная часть этих толщ переработана в гнейсы, 2) в карьере Оленегорского месторождения на Кольском полуострове, в лежащем боку рудной линзы можно наблюдать, как происходит замещение пород железисто-кремнистой формации самыми обычными гнейсами. Из сказанного, в частности, следует, что гнейсы по отношению к железистым кварцитам являются более молодыми образованиями (не все, но, по крайней мере, те, которые ассоциируют с железистыми кварцитами).

Мала вероятность сохранности протоосадочных пород, в том числе метаконгломератов с кварцевой галькой, в ассоциации с лентоподобными реликтами железистых кварцитов. Дело в том, что в железорудных сериях железистые кварциты – самые устойчивые породы. И если от них – многопластовых толщ протяженностью во многие десятки-сотни километров – в толще Джек-Хиллз сохранились только тонкие лентоподобные тела, то какова вероятность сохранности в этих толщах метаосадочных пород иного состава, прежде всего конгломератов с кварцевой галькой? Нет уверенности и в том, что иллюстрируемая Дж. Майерсом на рис. 7 в [347] косая слоистость действительно является слоистостью и, к тому же, косой. Во-первых, вряд ли корректно чисто визуально отождествлять разреженную линейную вкрапленность силикатов в кварците со слоистостью. Во-вторых, не является ли косое схождение линейности, трассируемое вкрапленностью силикатов, следствием наложенных диагональных деформаций, тем

более, что в иллюстрируемом образце такого рода признаки и видны и подтверждены самим Дж. Майерсом. В-третьих, примеры описания ложной косо́й слоистости можно найти в работах по геологии железисто-кремнистых формаций, за которую принимают именно диагональные деформации (железистые кварциты – метаморфизованные хемогенные осадки, а в хемогенных осадках косая слоистость не наблюдается). Наконец, уместно напомнить и о том, что обосновывать генезис природных объектов морфологическими признаками методологически некорректно.

6. Остается много неясного в локальной хронометрии цирконов – не являются ли самые древние цифры их возраста просто следствием неравномерности распределения элементов и изотопов в материнском веществе? Почему во внимание принимаются одни цифры возраста и отвергаются другие?

Цирконы в серых гнейсах и других породах – локальные образования, поэтому в отсутствие контроля делать планетарные выводы на основании единичных точечных наблюдений едва ли корректно.

Из сказанного следует, что в целом еще предстоит большая работа по выявлению и обоснованию тех признаков геологических объектов раннего докембрия, которые восстановят глубокое геологическое прошлое Земли таким, каким оно было в действительности.

РОЛЬ ЭЛЕМЕНТНОЙ ГЕОХИМИИ В ПРОГНОЗНОЙ ОЦЕНКЕ ЖЕЛЕЗИСТО-КРЕМНИСТОГО ОРУДЕНЕНИЯ РАННЕГО ДОКЕМБРИЯ

Прогнозные исследования ставят своей задачей оценку перспективности территорий и расположенных на этой территории геологических объектов на предмет последующей постановки на них поисковых работ с целью выявления искомым месторождений. Основные геологические «компоненты» прогноза – знание генезиса месторождений и знание конкретной геологии в ее историческом развитии.

Модель докембрийского железорудного осадочного процесса. В соответствии с результатами проведенной реконструкции первичной природы и механизма слоистого сложения железисто-кремнистых формаций раннего докембрия железистые кварциты – продукт метаморфизма хемогенных железистокарбонатно-кремнистых флишоидных бассейновых осадков. Вместе с подстилающими хемогенно-кластогенными породами они соответствуют осадкам трансгрессивного полуцикла конечных водоемов стока, накапливавшихся в стадию растяжения коровых участков и взаимосвязанного с ним прогибания вовлеченной в этот процесс территории. Формировавшиеся бассейны седиментации имели существенно линейную форму с размерами во многие сотни – первые

тысячи километров. На ранних стадиях прогибания формировались главным образом кластогенные осадки – галечники, пески, глины и в меньшей степени – карбонаты, а по мере разрастания бассейнов седиментации и достижения ими максимального прогибания возникал период неустойчивого подвижного равновесия, благоприятного для аккумуляции хомогенных отложений. Эпейрогенические движения с ограниченной амплитудой вертикальных движений «заставляли» осадки перемещаться вдоль линии фациального профиля на ширину одной, реже двух и более фаций, что, в конечном счете, приводило к последовательному наслоению осадков преимущественно смежных фаций. В древних водоемах стока в положении смежных фаций находились, в частности, железистые карбонаты и коллоидный кремнезем, венчающие фациальный профиль в указанном порядке, а в более молодых, фанерозойских, бассейнах седиментации им на смену пришли (магнезиально-) известковые карбонаты, кремнистые известняки и им сопутствующие хомогенные кремни. Последние главным образом в эпохи всплесков углекислотной атмосферы (на обобщенном фациальном профиле бассейновых осадков Н.М.Страхова хомогенные кремнистые отложения отсутствуют, вероятно по, той причине, что ему не удалось выяснить их фациальные соотношения с хомогенными известняками). Осадконакопление контролировалось единым механизмом осадочной дифференциации, которому был подчинен весь фациальный ряд отложений от галечников до коллоидного кремнезема (к пелагиали): галечники → пески → глины → магнезиально-железистые мергели → железистые карбонаты → коллоидный кремнезем (силицит); климатические, сезонные и прочие факторы в лучшем случае играли второстепенную роль. Приведенный выше фациальный ряд осадков является классическим, формирующимся за счет продуктов корообразовательных процессов на континентах. Именно такой характер фациального профиля служит веским аргументом для отрицания существенной определяющей роли вулканизма в рассматриваемом железорудном процессе.

Хомогенная природа железистых карбонатов, соответствие протопород железисто-кремнистых формаций отложениям второй более глубоководной половины обобщенного фациального профиля бассейновых осадков, громадные масштабы железнакопления в бассейнах седиментации и их планетарное распространение – все это, при отсутствии признаков отложения железа в оксидно-гидроксидной форме свидетельствует о господстве в раннем докембрии углекислотной восстановительной атмосферы. Условия хомогенного карбонатонакопления неблагоприятны для образования силикатов (разлагая силикаты, угольная кислота одновременно препятствует их возникновению), поэтому минеральные формы кремния в железисто-кремнистых формациях изначально были представлены исключительно гелем $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Следствием специфики минеральных форм

прото вещества железистых кварцитов (сидерит, силицит) должно было быть низкое содержание в них Al, K, Na и, как правило, Mg, Ca и Mn, а также исключительная бедность редкими и рассеянными элементами, такими как Ti, V, Cr, Ni, B, P, As, Sb, Bi, S, предшествующих разделах.

В раннем докембрии образование железисто-кремнистых формаций происходило в прогибах (протозеленокаменных поясах), приуроченных к крупным региональным-транрегиональным разломам на ранней стадии их заложения. Это были различные по масштабам и времени заложения прогибы с различной геологической историей и как следствие – сохранностью формаций. В прогибах архейского возраста, в эпохи последующих тектоно-магматических активизаций, железисто-кремнистые формации оказались в значительной степени переработанными базальтоидным и сопутствующим магматизмом в магнетитовые и титаномагнетитовые магматические залежи в габброидах и гидротермально-метасоматические скарново-магнетитовые руды постмагматического этапа, трассирующие вскрытые и невскрытые зеленокаменные пояса (Уральский складчатый суперпояс, Алтае-Саянская складчатая область и др.). Прекрасным примером может служить базальтовый шток, обогащенный железом вплоть до промышленных концентраций, **застрявший** в толще архейских железистых кварцитов между месторождениями им. XV-летия Октября и им. проф. Баумана, Приимандровский железорудный район, Кольский п-ов. Именно этим объясняется то, почему в зеленокаменных поясах архея железисто-кремнистые формации обычно представлены разобщенными рудными линзами малой протяженности – в сотни–первые тысячи метров. В отличие от архея в зеленокаменных поясах раннего протерозоя железисто-кремнистые формации сохранились в виде многопластовых толщ мощностью до 1000 м и более и протяженностью в десятки-первые сотни километров (формации Кривого Рога, КМА, оз. Верхнего в США и др.).

В мелко-среднемасштабном прогнозе железисто-кремнистых аномалий элементная геохимия играет следующую роль. Во-первых, элементно-геохимическими методами и только элементно-геохимическими устанавливается осадочный генезис железисто-кремнистых формаций, что помимо прикладного значения может привести к изменению взглядов на геологическое строение и историю формирования целых территорий (см. ниже, Омолонский кристаллический массив). Именно методами элементной геохимии выявляется первичная карбонатная природа рудного вещества, а это, в свою очередь, определяет состав потенциальных метаморфогенных рудных минералов (магнетит, мартит/гематит), последовательность и масштабы их образования, качество железистых

кварцитов как железорудного сырья – их обогатимость, качество получаемых концентратов (содержание магнетитового железа, тоже – вредных примесей и пр.).

Выше указывалось на то, что масштабы и продуктивность железисто-кремнистого оруденения в очень сильной степени зависят от возраста: поздний архей – ранний протерозой. Считается, что самой продуктивной на железо эпохой был ранний протерозой. По ориентировочным оценкам на эту эпоху приходится более 90% ресурсов железистых кварцитов раннего докембрия, на архей соответственно менее 10%. Это экономическая оценка. Для геологической оценки надо принять во внимание масштабы тектоно-магматической и метасоматической деструкции и экзогенной денудации железисто-кремнистых формаций на протяжении всей геологической истории.

С учетом того, что железисто-кремнистые формации раннего протерозоя формировались в значительной степени за счет вещества аналогичных формаций архея, то геологическая продуктивность последних на момент их образования окажется значительно более внушительной. Таким образом, определение возраста формаций этого типа приобретает, в частности, важное прогностическое значение. На ранних стадиях прогноза, уже при наличии единичных образцов железистых кварцитов, это можно сделать методами элементной геохимии, измеряя величину европиевой аномалии.

Еще одним косвенным индикатором продуктивности и качества железисто-кремнистого сырья служит содержание и состав примесных элементов. В продуктивных формациях содержание элементов-примесей находится, как правило, на самом низком уровне, а его повышение может указывать на сокращенное оруденение и/или контаминацию. Источники примесей двоякого рода: 1) ослабленная/нестабильная дифференциация и 2) интенсивная переработка в процессах метаморфизма, гранитизации и т.д. В первом случае в железистых кварцитах появляется большое количество силикатных слоев, а также слоев, обогащенных фосфором, серой и углеродом (за счет пирит-пирротинсодержащих углеродистых сланцев) и сопутствующими элементами, такими как V, TR, As, Sb и др. Примером железистых кварцитов этого типа являются их аналоги Толщи переслаивания на Костомукшском месторождении, непромышленные железистые кварциты Вяйрюлянкюля (Финляндия) и др. В частности, в последних, по данным К.Лаайоки и Р.Сайконена [338], содержится ~ 3,5% CaO, ~ 2,5% P₂O₅, ~ 2% серы, ~ 1% углерода, а также до 200 г/т мышьяка, ~ 300 г/т ванадия, до 80 г/т хрома, до 42 г/т свинца и т.д., что, за исключением кальция и фосфора, на один-три порядка выше, чем, например, в железистых кварцитах Кривого Рога; содержание кальция и фосфора соответственно выше только примерно в два раза. Среди процессов второй группы наиболее важную роль играют процессы гранитизации, мигматизации, гнейсификации. Развитие этих процессов обычно

сопровождается воздыманием территории, разрывными нарушениями и т.п., которые приводят к разубоживанию руд, их обогащению преимущественно литофильными элементами. Такие руды с содержанием микроклина до 10% и более известны на Корпангском месторождении и аномалиях Костомукшского железорудного района. Там же, преимущественно в аномалиях, распространены эпидотизированные железистые кварциты. В Чаро-Токкинском железорудном районе на Тарынахском и Горкитском месторождениях мощностью 0,5-40 м и кварц-полевошпатовых «слоев» гранитного состава мощностью 0,02-10 м. Кроме того, в этом районе выделяются мигматизированные (биотит-)роговообманково-кварц-магнетитовые руды, занимающие в общем балансе запасов около 20-25%, в которых в качестве примесей присутствуют микроклин, альбит, ортит и др. От регионально метаморфизованных разностей эти руды отличаются повышенным содержанием алюминия, кальция, натрия, калия и пониженным – железа магнетитового (23,5%) и т.д. В целом роль метаморфизма и гранитизации многоплановая. Во-первых, метаморфизм приводит к образованию в первичном рудном веществе железистых кварцитов магнетита, а в благоприятных условиях (умеренная тектоника, летучие) – к его перекристаллизации с укрупнением индивидов. Во-вторых, метаморфизм сопровождается образованием железистых силикатов (особенно при повышенных температурах и низком окислительном потенциале), в связи с чем часть железа уходит в неизвлекаемое состояние. В-третьих, наложение регрессивного метаморфизма с сопутствующим ему образованием гематита/мартита также снижает извлечение железа методами магнитной сепарации. В-четвертых, высокотемпературный метаморфизм, благоприятствуя изоморфному вхождению в магнетит титана, магния и т.д., ухудшает его технологические характеристики. В-пятых, в условиях активной тектоники и повышенного флюидопотока метаморфизм может сопровождаться выносом кремнезема и приводить к обогащению руд магнетитовым железом и т.д. В-шестых, умеренная гранитизация нередко способствует перекристаллизации руд с укрупнением индивидов магнетита, тогда как интенсивная гранитизация ведет к чрезмерному разубоживанию руд, их деструкции.

Из сказанного выше следует, что если к осадочному генезису железистых кварцитов, их абсолютному возрасту присовокупить такие признаки как наличие или отсутствие полиритмичного строения железисто-кремнистых формаций, метаморфизм, характер и содержание примесей в железистых кварцитах, характер ассоциирующих с ними пород (протоосадочные, метасоматические, магматические), можно с достаточной надежностью оценить ресурсы железа, связанные в том или ином зеленокаменном поясе с железисто-кремнистыми формациями.

Это количественная сторона оценки масштабности железисто-кремнистого рудогенеза. Не менее важна и технологическая оценка прогнозируемых железистых кварцитов, которая сохраняет свое значение на всех стадиях геологического прогноза. Подмечено, что качество концентратов, получаемых из железистых кварцитов, коррелируется со степенью их метаморфизма: чем она выше, тем в общем случае выше качество концентратов. По данным [147], железистые кварциты зеленосланцевой ступени метаморфизма являются трудно- и среднеобогатимыми (содержание железа в концентрате легкообогатимыми (содержание железа в концентрате 65-68%), железистые кварциты амфиболитовой и более высокой ступени метаморфизма – наиболее легкообогатимыми (содержание железа в концентрате до 68-71%). При этом следует иметь в виду, что с увеличением степени метаморфизма железистых кварцитов может иметь место некоторое ухудшение их металлургических характеристик за счет вхождения в магнетит магния и титана (обычно незначительного). Детальнее прогноз качества концентратов, получаемых из железистых кварцитов, рассматривается в специальной литературе.

Изложенную выше прогнозно-генетическую модель железисто-кремнистого рудогенеза, разработанную на материалах детального изучения наиболее представительных железисто-кремнистых формаций СНГ – Криворожской (УЩ), Курской (КМА, ВКМ), Гимольской и Оленегорской (БЩ), логично апробировать на менее детально изученных объектах, например, железистых кварцитах и богатых кварц-амфибол-магнетитовых рудах Омолонского кристаллического массива (ОКМ).

Омолонский кристаллический массив расположен на востоке страны к северу от Охотского моря (Колымо-Охотского водораздела), площадь массива порядка 400х550 км². Вместе с расположенным западнее Приколымским поднятием и севернее Анюйско-Олойским складчатым блоком их как предположительно имеющими общие корни и сходную металлогению объединяют в Омолонскую железорудную провинцию [80]. Из-под кроющих пород от рифея до современных кристаллические породы обнажаются четырьмя субмеридиональными полосами выходов – каждая площадью порядка 300 км² (с запада на восток): Ольдянинская, Коаргычанская, Закоронная и Ауланджинская (Б.С.Левин, 1975 г.). Впервые железистые кварциты на ОКМ выявлены в 1936-1937 гг. Б.А.Снятковым и др., позднее обнаружены на всех выходах кристаллического фундамента, кроме Ауланджинского впадения в Омолон, его верхнем течении, открыто Верхнеомолонское железорудное месторождение. В 1971 и 1972 гг. на месторождении А.П.Фадеевым и Л.Г.Шпилько были поставлены оценочные геофизические работы, а в 1979 г. первым из названных авторов

проведена наземная разведка. Этими работами в совокупности было откартировано порядка 20 установленных и предполагаемых по геофизическим данным линзо- и пластообразных рудных тел, в том числе отстроено главное рудное тело протяженностью до 3500 м и максимальной мощностью 250 м. На величину эрозионного вреза, достигающую 300 м, мощность главного рудного тела и содержание железа в нем не уменьшаются.

Согласно М.Л.Гельману и А.П.Фадееву [81], мигматиты, окружающие рудное поле месторождения, образуют крупную антиклинальную складку, круто падающую на восток. Заключенные в этой складке плагиогнейсы, амфиболиты и основные кристаллические сланцы трассируются телами длиной до 800-2000 м и мощностью 20-100 м, а ассоциирующие с ними рудные тела размещаются вдоль контактов основных кристаллических сланцев и амфиболитов с мигматитами. Все рудные тела круто падают на восток. По текстуре руды двух типов: полосчатые (плойчатые) и массивные. Характерен постоянный парагенезис магнетита и кварца, обычна примесь апатита, в небольших количествах содержится амфибол. По данным химических анализов 135 бороздовых проб средних по качеству руд: содержание кремнезема 40,56%, оксида железа (II) 39,855 и оксида железа (III) 16,35% (среднее содержание железа 40,5%), пентаоксида фосфора 0,14%, сера не обнаружена. Сумма 96,90%. В пределах рудного поля месторождения прогнозные ресурсы железных руд до глубины 400 м М.Л.Гельман и А.П.Фадеев оценивают в 1 млрд т.

С точки зрения этих исследователей «Особенности строения и минерального состава руд позволяют говорить об их метасоматическом (и при этом постмигматитовом) генезисе. Можно полагать, пишут они, что массивные руды образованы из амфиболитов и основных кристаллических сланцев, а полосчатые – из мигматитов. Их полосчатость унаследована от строения мигматитов». Критериями метасоматического образования служат признаки замещения амфиболов и пироксенов в основных кристаллических породах и палеосомы (субстрага) магнетитом. То же в ранее опубликованной статье М.Л.Гельмана, В.А.Титова и А.П.Фадеева [80, 81]: «Мигматиты местами расслаивают рудные тела (железистые кварциты, И.Б.), и тогда их меланосома избирательно замещается магнетитом и кварцем. Именно в этих случаях наиболее отчетливо проявляется метасоматическая природа руд». Соответственно отсутствие железистых кварцитов в Ауланджинском поднятии на самом юго-востоке ОКМ цитируемые исследователи объясняют тем, что основные кристаллические сланцы этого поднятия в наименьшей степени гранитизированы, и отсутствие железистых кварцитов подчеркивает вероятное генетическое значение их постоянной ассоциации с мигматитами. **Более того, с точки зрения этих авторов «перспективные руды железа (в Омолонской железорудной провинции, И.Б.) обнаруживают генетическую связь с мигматитами, сиенитами и гранитами, т.е. железооруденение сопровождается эпохи гранитизации.» [80].**

В 1980 г. автору удалось побывать на Верхнеомолонском месторождении и отобрать пробы слоистых (плоччатых) железистых кварцитов и массивных кварц-амфибол-магнетитовых руд и в последующем проанализировать их на комплекс элементов-индикаторов – Li, Mg, TR (La, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu), Sc, P, V и Sb. Результаты анализов приведены в табл. 4.1 и 4.2 (в качестве нормирующего состава для определения в пробах общей суммы редкоземельных элементов и величины Eu аномалии использовано содержание этой группы элементов в хондритах, по Л.Хаскину и др. [312]). Кроме того, результаты анализов на группу РЗЭ иллюстрируются рис. 4.1. Данные, полученные двумя элементно-геохимическими методами, позволяют сделать следующие выводы: 1) слоистые железистые кварциты и массивные кварц-амфибол-магнетитовые руды геохимически эквивалентны, 2) по величине Li/Mg отношения и абсолютному содержанию элементов-сорбатов (P, V, TR и др.) железистые кварциты и массивные кварц-амфибол-магнетитовые руды эквивалентны неметаморфизованным и метаморфизованным хемогенным магнезиально-известковым и железистым карбонатам, что позволяет сделать взаимоконтролируемый вывод о дометаморфической карбонатной природе рудного вещества исследуемых железных руд, 3) по величине Eu аномалии как слоистые железистые кварциты, так и массивные кварц-амфибол-магнетитовые руды идентичны железистым кварцитам Гимольской и Оленегорской серий позднеархейского возраста (БЩ), что свидетельствует об их позднеархейском возрасте (как это принято М.Л.Гельманом и А.П.Фадеевым [80, 81]).

Следующие два соображения дополнительно свидетельствуют в пользу по крайней мере позднеархейского возраста железистых кварцитов Верхнеомолонского месторождения: 1) залегание железистых кварцитов месторождения в поле мигматитов, мигматизация – типоморфный процесс позднего архея (ср., например, с позднеархейским месторождением Корпанги в Костомукшском железорудном районе, залегающим среди гнейсов и мигматитов), 2) древний, самый древний возраст гнейсов юго-востока Омолонского кристаллического массива, достигающий 3,4 млрд лет [60] и древнее [61].

На Верхнеомолонском месторождении автор не обнаружил кварцито-сланцев, обычно ассоциирующих с железистыми кварцитами. В их отсутствие осуществлять конкретизацию выявленной дометаморфической карбонатной природы рудного вещества железистых кварцитов приходится не прямым методом путем построения фациального профиля пород формации и определения места железистых кварцитов (= железистых карбонатов) на этом профиле, как это изложено в разделе 3.4, а косвенным способом.

Таблица 4.1

Содержание (и отношение) элементов-индикаторов в железистых кварцитах и массивных железных рудах Верхнеомолонского месторождения, в карбонатных породах и карбонатных железных рудах и окисно-гидроксидных железных рудах экзогенного происхождения

Элементы	Содержание (и отношение элементов)			
	железистые кварциты	массивные кварц-амфибол-магнетитовые руды	карбонатные породы и карбонатные железные руды	окисно-гидроксидные железные руды экзогенного происхождения
PЗЭ, г/т	13	13	<5 ÷ 30-45	60-1600, преимущественно 100-700
Sc, г/т	1,3	0,6	0,1-3, преимущественно 1-2	<0,4-65 (и выше), преимущественно 6-8
P, г/т	1180	1150	Mg-Ca: <100-1700 Fe: 400-2400	400-30000, преимущественно 5000-7000
B, г/т	<10	<10	Mg-Ca: 10-25 Fe: <10	<10-400 (до 600), преимущественно 50-70
Sb, г/т	0,21	0,24	0,11-0,31, в ср. ~0,25	0,5-580, преимущественно 10-20
Li, 10 ⁻³ %	0,56	0,73	-	-
Mg, %	0,8	1,15	-	-
1000Li/Mg	0,8	0,7	<1,0; в ср. ~ 0,5	>1,0; в ср. ~ ≥ 5

Таблица 4.2

Параметры распределения PЗЭ в железистых кварцитах и массивных кварц-амфибол-магнетитовых рудах Верхнеомолонского месторождения. Для сравнения приведены аналогичные данные по железистым кварцитам Костомукшского и Приимандровского железорудных районов (БЩ), поздний архей.

Элементы	Содержание, г/т							
	1	2	3	4	5	6	7	8
La	4,8	3,1	3,3	1,9	2,9	2,8	2,3	2,1
Sm	1,2	0,61	1,0	0,62	0,47	0,43	0,50	0,50
Eu	0,65	0,35	0,60	0,32	0,29	0,23	0,27	0,31
Tb	0,24	0,17	0,18	0,10	0,15	0,13	0,11	0,12
Yb	0,65	0,73	0,56	0,28	0,45	0,44	0,25	0,30
Lu	0,09	0,12	0,10	0,04	0,07	0,07	0,04	0,05
Σ TR	29	18	22	12	16	15	13	13
La/Yb	7,4	4,2	5,9	6,8	6,4	6,4	9,2	7,0
Eu/Eu*	1,6	1,5	1,8	1,6	1,3	1,3	1,4	1,6

1 – магнетитовые кварциты, Костомукшское месторождение, Основная рудная залежь, пр. 10408/а; 2 – гематит-магнетитовые кварциты, то же, пр. 10414/а; 3 – магнетитовые кварциты, месторождение Корпанги (Костомукшский железорудный район), пр. 10952; 4 – магнетитовые кварциты, аномалия Зап.отвалы, Костомукшский железорудный район, пр. 10409; 5 – магнетитовые кварциты, Оленегорское месторождение, Приимандровский железорудный район, пр. 10889; 6 – маргитовые кварциты, то же, пр. 10890; 7 – пльчатые магнетитовые кварциты, Верхнеомолонское месторождение, пр. 25-37; 8 – массивные кварц-афибол-магнетитовые руды, то же, пр. 4-10.

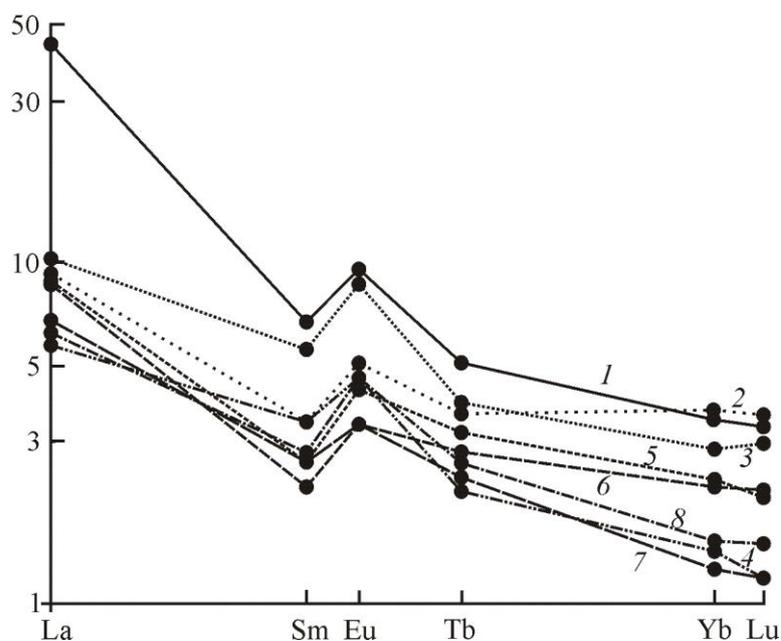


Рис. 4.1. Кривые нормированного распределения РЗЭ в плейчатых железистых кварцитах (7) и массивных кварц-амфибол-магнетитовых рудах (8) Верхнеомолонского месторождения (нормирование произведено содержанием РЗЭ в хондритах, по Л.Хаскину и др. [312]). Для сравнения приведены аналогичные кривые для железистых кварцитов месторождений Балтийского щита позднеархейского возраста, Костомукшский и Приимандровский железорудные районы. Номера кривых на рисунке соответствуют номерам анализировавшегося материала в табл. 4.2 .

Суть последнего сводится к следующему. Ранее выполненными исследованиями на материалах реконструкции железисто-кремнистых формаций Криворожской (УЩ), Курской (КМА, ВКМ), Гимольской и Оленегорской (БЩ) серий обосновано господство в раннем докембрии углекислотной восстановительной атмосферы. В этих условиях отложение железа в бассейнах седиментации в оксидно-гидроксидной форме исключено. Следовательно, не может быть и диагенетических сидеритов. Это, а также сходство в тесной пространственной ассоциации в железистых кварцитах кварца и магнетита, которая возможна только в осадочных процессах раннего докембрия, свидетельствуют о том, что отложение рудного вещества железистых кварцитов и массивных железных руд Верхнеомолонского месторождения происходило исключительно в хемогенной карбонатной форме.

Из общности слоистого сложения и реконструированной первичной карбонатной природы рудного вещества железистых кварцитов Верхнеомолонского месторождения с железистыми кварцитами Украинского и Балтийского щитов и ВКМ следует, что железистые кварциты и массивные кварц-амфибол-магнетитовые руды данного месторождения являются метаморфизованными хемогенными сидерит-силицитовыми флишоидными бассейновыми осадками. Их слоистое сложение – следствие трансгрессивно-

регрессивной миграции фаций, вызывавшейся высокопорядковыми эпейрогеническими движениями. В отличие от слоистых массивные руды, кроме метаморфизма, испытали метасоматоз, проявившийся в форме выноса подвижного свободного кремнезема в условиях активной деструктивной тектоники и повышенного флюидопотока.

Таким образом, автором впервые на Омолонском кристаллическом массиве среди гнейсов, амфиболитов, основных кристаллических сланцев и мигматитов методами элементной геохимии выявлены метаморфизованные осадочные породы, коими и являются железистые кварциты и массивные кварц-амфибол-магнетитовые руды. Отложение протовещества железистых кварцитов происходило в древних бассейнах седиментации вместе, очевидно, с кластогенными и хемогенно-кластогенными осадками. В совокупности их можно объединить в древнюю железорудную серию – назовем ее Верхнеомолонской. Таким образом, не будет ошибкой сказать, что железистые кварциты и массивные железные руды Верхнеомолонского месторождения являются стратиграфическим элементом Верхнеомолонской железорудной серии. К настоящему времени из состава пород серии выявлены только железистые кварциты и массивные руды, но можно надеяться, что со временем эта серия пополнится новыми членами.

Как известно, железисто-кремнистые формации пространственно приурочены к древним рифтогенным прогибам (зеленокаменным поясам). Их заложение сопровождалось образованием бассейнов седиментации, в которых отложение протожелезисто-кремнистых осадков происходило в завершающую стадию трансгрессивного полуцикла (максимального прогибания). С последующей эволюцией рифтогенных прогибов связана аккумуляция мощных толщ разновозрастных хемогенно-кластогенных осадков, метаморфизм, неоднократная тектоно-магматическая активизация и др., сопровождавшиеся, в частности, заимствованием железа железисто-кремнистых формаций и его переотложением в месторождениях различных генетических типов.

Выявленная автором хемогенная осадочная природа рудного и нерудного вещества железистых кварцитов и массивных кварц-амфибол-магнетитовых руд, связь их образования с древнейшими бассейнами седиментации в рифтогенных прогибах, а также признаки ремобилизации железа железисто-кремнистых формаций, отмечаемые для Омолонской железорудной провинции М.Л.Гельманом, В.А.Титовым и А.П.Фадеевым [80, 81], дают основание для выделения на месте провинции древнего Омолонского зеленокаменного пояса. В этом поясе Омолонский кристаллический массив – поднятие, возникшее в рифтогенном прогибе после завершения осадочного цикла, инициированное плюмом и сопровождавшееся, в частности, подъемом гранитной магмы с сопутствующей мигматизацией, но не остаточный или срединный массив [146 и др.].

Изложенная выше модель железисто-кремнистого рудогенеза позволяет пересмотреть прогнозные построения вышеназванных авторов для Омолонского кристаллического массива.

Во-первых, гранитизация и мигматизация никакого отношения к образованию железистых кварцитов и массивных железных руд в этом регионе не имеют и иметь не могут по следующим причинам. 1. В тех немногих обнажениях в рудном поле Верхнеомолонского месторождения, которые автору удалось осмотреть, мигматиты разубоживают железные руды, а в еще более наглядном виде явление разубоживания железистых кварцитов мигматитами автор наблюдал в Карелии на месторождении Корпанги в Костомукшском железорудном районе (поздний архей): в рудном поле этого месторождения обнажаются отполированные бараньи лбы площадью до десятков метров, в которых расчленение толщи железистых кварцитов мигматитами на ветвящиеся структуры не имеет исключений. На участках примыкания мигматитов к железистым кварцитам последние обогащаются микроклином, содержание которого уменьшается с удалением от контакта. Содержание железа в мигматизированных железистых кварцитах ниже, чем в немигматизированных.

Граниты с железными рудами генетически несовместимы, но в контакте с железистыми кварцитами граниты как более поздние образования могут «обогащаться» магнетитом, соответственно в железистых кварцитах возможно появление гранитофильных, например турмалиновых оторочек (Кировогорское месторождение, карьер, Приимандровский железорудный район).

3. В качестве самого главного, определяющего признака метасоматического образования железистых кварцитов М.Л.Гельман и А.П.Фадеев [80, 81] приводят замещение роговых обманок и других цветных в амфиболитах и основных кристаллических сланцах, и меланосомы мигматитов магнетитом. Наблюдения этих авторов абсолютно верны. Действительно, магнетит замещает цветные и не только в основных кристаллических сланцах и др., но и в железистых кварцитах и массивных рудах. Однако к метасоматическому образованию железистых кварцитов это не имеет никакого отношения. Дело в том, что замещение цветных магнетитом в данных породах – вторичный процесс, следствие ремобилизации рудного вещества в условиях активной тектоники и повышенного флюидопотока. К этому выводу автор пришел следующим образом: 1) выше двумя взаимоконтролируемыми элементно-геохимическими методами показано, что к моменту метаморфизма рудное вещества железистых кварцитов и массивных железных руд находилось исключительно в карбонатной форме и что, следовательно, магнетит не является первичной формой концентрации железа в

изучаемых породах; 2) в железистых кварцитах железисто-кремнистой формации Кривого Рога признаки замещения куммингтонита/грюнерита и более высокотемпературных цветных магнетитом появляются и приобретают массовый характер с исчезновением железистых карбонатов при полной тождественности их первичной хемогенно-осадочной сидеритовой природы рудного вещества, 3) в распоряжении М.Л.Гельмана и А.П.Фадеева нет ни эталонов метасоматического образования железистых кварцитов, ни методов контроля этого петрографического вывода, а как убедиться в том, что в их отсутствие их генетический вывод действительно объективен?

Опыт реконструкции железисто-кремнистых формаций показывает, что железистые кварциты – самые устойчивые к деструктивной тектонике и метасоматозу породы. Тем не менее и они замещаются мигматитами. Поэтому вопреки М.Л.Гельману и А.П.Фадееву зоны мигматизации любых пород, включая амфиболиты и основные кристаллические сланцы, неблагоприятны для обнаружения месторождений железисто-кремнистого типа. Соответственно, железные руды Верхнеомолонского месторождения не продукт мигматизации основных кристаллических сланцев и амфиболитов, а недопереработанный этим процессом реликт некогда крупных (очень крупных?) хемогенных осадочных концентраций железа.

Также неблагоприятны для обнаружения месторождений железистых кварцитов толщи гнейсов вообще, гнейсов Ауланджинского блока, в частности. И не потому, что в Ауланджинском поднятии не проявилась гранитизация, в том числе в форме мигматизации, как считают М.Л.Гельман и А.П.Фадеев [80, 81], а потому, что гнейсы – метасоматические, а не метаморфические породы, как это в литературе принято считать

1) В раннем протерозое железисто-кремнистые формации – многопластовые толщи, насчитывающие до семи и более ритмов (Центральное Криворожье, УЩ; и др.) и протяженностью в десятки – первые сотни километров, а в Приимандровском районе на Кольском п-ве Оленегорская железисто-кремнистая формация представлена рассеянными среди монотонных гнейсов отдельными линзами (самая мощная из которых 3-3,5 км), реже – сближенными маломощными линзами.

2) В фанерозое, особенно в складчатых областях, геология меняется «с каждым километром», а в вышеупомянутом Приимандровском гнейсовом куполе монотонные толщи гнейсов тянутся на десятки километров.

3) В карьере Оленегорского месторождения, в лежащем боку рудной залежи можно наблюдать, как происходит трансформация пород железисто-кремнистой формации в самые обычные гнейсы: сначала из пород исчезают кварцитовые слои, а затем вещество

силикатных слоев, состоящих из роговой обманки, диопсида и некоторых других силикатов, замещается кварц-полевошпатовым агрегатом, отвечающим по составу и структуре гнейсам.

Все это и позволяет придти к выводу о том, что гнейсы – действительно метасоматические породы. Из сказанного следует, что отсутствие железистых кварцитов в Ауланджинском древнем поднятии логичнее всего связывать с глубокой региональной гнейсификацией этой структуры, но не исключены, разумеется, и тектонические причины.

Если принять во внимание очень правильную идею заимствования вещества железистых кварцитов Омолонского кристаллического массива процессами последующей эндогенной и экзогенной активизации с образованием магнетитовых месторождений в габброидах, гидротермально-метасоматических скарново-магнетитовых месторождений, месторождений гематитовых руд, а также циркон-магнетитовых россыпей [80, 81], трассирующих Омолонский зеленокаменный пояс, которая теоретически своими корнями уходит к Г.А.Соколову [200], и была повторена Г.С.Момджи [150], то само собой напрашивается сравнение эволюции железного рудообразования Омолонского и Уральского зеленокаменных поясов. И там, и там в бассейнах седиментации основания рифтогенных прогибов происходила региональная аккумуляция хемогенных сидерито-силицитовых осадков, от которых на Урале сохранились мелкие рудные тела магнетитовых кварцитов месторождений Радостного, Магнитный ключ, Тараташского др., на ОКМ – среднего по размерам Верхнеомолонского месторождения и ряд рудопроявлений в Ольдянинской и Коаргычанской полосах.

Выше, в эпохи наложенной тектоно-магматической активизации, в позднем протерозое (рифее) и более молодых толщах происходило образование магматических магнетитовых (титано-магнетитовых) и гидротермально-метасоматических скарново-магнетитовых месторождений – очень крупных-средних на Урале и пока (?) немногочисленных и убогих на ОКМ. Кроме того, в Омолонской железорудной провинции с разрушением эндогенных концентраций железа упомянутые авторы связывают образование циркон-магнетитовых россыпей, гематитовых руд Побединского месторождения и ряда других.

Из изложенной выше модели образования железистых кварцитов следует, что на Омолонском кристаллическом массиве продолжать поиски связанных с ними месторождений нужно в структурно-формационных зонах с минимальным проявлением магматизма, мигматизации и гнейсификации.

СОЗДАНИЕ БАНКА ЭТАЛОННОЙ ИНФОРМАЦИИ ОСАДОЧНЫХ ОБЪЕКТОВ РАННЕГО ДОКЕМБРИЯ

В связи с тем, что в основе наших представлений о древних осадочных объектах и процессах и их эволюции в геологической истории Земли должна лежать эталонная информация, создание такого банка данных для объектов осадочного докембрия приобретает актуальное научное и прикладное значение. В настоящее время можно предложить три таких эталона: протожелезисто-кремнистую формацию и изотопный состав кислорода и углерода «практически» неметаморфизованных первичных железистых карбонатов.

Эталонная железисто-кремнистая формация раннего докембрия. Выполненная автором трехступенчатая реконструкция железисто-кремнистых формаций позднего архея – раннего протерозоя завершилась созданием первого в истории изучения раннего докембрия осадочного эталона – протожелезисто-кремнистой формации, включая рудную

Право называться предложенной модели генетическим эталоном основано на использовании в реконструкции свойств вещества, которые во-первых, не зависят от геологического времени, во-вторых, по своему достоинству относятся к категории внутренних, существенных и одновременно, в-третьих, достаточно устойчивы к метаморфизму плюс независимый контроль результатов на всех ступенях реконструкции независимыми корректными методами [23, 25]. В частности, на ступени реконструкции дометаморфической сидероплезит-сидеритовой природы рудного вещества объективность этой формы подтверждена тройным (взаимо)контролем [23, 25, 29, 37 и др.].

Созданный эталон представляет собой толщу ритмичного переслаивания хомогенных бассейновых сидероплезит-сидеритовых и силицитовых осадков общей мощностью до 1000 м и, возможно, больше с образованием двух крайних типов пород: тонкослоистых протожелезистых кварцитов, состоящих из переслаивания существенно сидеритовых и силицитовых слоев толщиной от миллиметра и менее до 5-10 мм, реже – до 10-15 и как исключение – до 25-75 мм в соотношении (в объемных %): 40-55 и 45-60 соответственно, и сланце-кварцитов и кварцито-сланцев – грубослоистых пород, состоящих из переслаивания существенно сидероплезитовых и силицитовых слоев толщиной от 5-10 мм до 25-35 мм, реже до 50-75 мм и как исключение – до 250 – 400 мм (карьер месторождения Б.Глееватка) в соотношении (в объемных %) 70-80 (до 100) и 20-30 (до 0%).

Внутреннее строение формации характеризуется ритмикой двух (трех) порядков. Ритмика самого низкого порядка, создающая облик самой формации, образована переслаиванием силикатных (сланцевых) и железистых (рудных) толщ. Первые слагаются

сланце-кварцитами и кварцито-сланцами, вторые – железистыми кварцитами. Мощность отдельных толщ (горизонтов) зависит от условий их образования и последующей тектонической деструкции, и в Криворожском районе и КМА варьирует от десятков метров до 200-300 м и, по-видимому, больше указанного значения. Количество ритмов варьирует от трех-четырех (?) до 7-10 и даже больше (Кременчугский район на северном продолжении Криворожской структурно-формационной зоны). Породам, слагающим силикатные и железистые горизонты формации, свойственна ритмика более высокого порядка, создаваемая переслаиванием железистокарбонатных и силицитовых слоев, мощность слоев в породах указана выше. Кроме того, также довольно часто можно наблюдать внутрислоевую ритмику, по толщине слоев варьирующую от долей миллиметра до первых миллиметров, которую ряд исследователей без каких-либо на то оснований интерпретируют варвами – сезонными/годовыми лентами. Исследования (см. выше) показывают, что ритмика, проявляемая в железисто-кремнистых формациях, имеет тектоническую природу – является следствием разнопорядковых эпейрогенических движений, которые соответственно вызывают разнопорядковую трансгрессивно-регрессивную миграцию бассейновых осадков.

Из реконструкции следует, что оксиды железа в железистых кварцитах – продукт метаморфизма железистых карбонатов: магнетит образовался существенно в прогрессивную стадию, гематит/мартит – в регрессивную. Слоистые силикаты (хлориты, стильпномелан и, вне сомнения, миннесотаит и гриналит, хотя последние и не исследовались автором) – продукты регрессивного минералообразования. Метаморфизм железисто-кремнистых формаций варьировал в широком интервале температур – от практически неметаморфизованных (сидерито-кварцитовая формация Айрон-Ривер в районе оз.Верхнего, США; пачка пород аналогичного состава мощностью около 0,5 м обнаружена автором среди пород железисто-кремнистой формации в карьере Новокриворожского месторождения, Криворожский железорудный район) до амфиболитовой фации, редко, преимущественно среди гнейсов и мигматитов архейского возраста, – до гранулитовой. Характерно выпадение отдельных генераций минералообразования вплоть до полного выпадения прогрессивной/регрессивной стадий метаморфизма с наложением регрессивного минералообразования (хлориты, стильпномелан и др.) на практически неметаморфизованные породы, создающие иллюзию прогрессивного процесса.

Важная минералогическая особенность железистых кварцитов – сочетание в них в планетарных количествах минералов-антагонистов – кварца и магнетита (гематита). Их тесное пространственное сонахождение – следствие четырех процессов: 1) отложения

вещества сидеритовых и силицитовых осадков в смежных зонах фациального профиля – сидеритовых относительно ближе к берегу, силицитовых – дальше от берега, 2) трансгрессивно-регрессивной миграции этих хемогенных фаций – сидеритовой и силицитовой, которая привела к механическому наслоению кварцитовых и сидеритовых слоев, 3) метаморфизма, в результате которого образовался магнетит (гематит) за счет железистых карбонатов, и 4) окварцевания, которое привело к частичному-полному замещению в рудных слоях непрореагировавших (не превратившихся в магнетит-гематит) железистых карбонатов, а не гипотетического физико-химического процесса, включая вулканизм во всех его проявлениях, которого в принципе быть не могло (и которому нет современных аналогов).

Важной генетической особенностью железистых кварцитов является аномально низкое содержание в них элементов-сорбатов (на уровне ниже кларка, редко – до уровня кларка и выше: последнее – следствие всякого рода примесей) и присущее им аномально низкое литий-магниевое отношение. Именно эти особенности железистых кварцитов прежде всего использованы автором для обоснования сидеритовой природы рудного вещества железито-кремнистых формаций раннего докембрия.

Из реконструкции следует, что атмосфера и гидросфера раннего докембрия, связанные друг с другом динамическим равновесием, носили существенно углекислотный восстановительный характер. Кислород в атмосфере появился не ранее 1,8 млрд лет, а скорее всего менее чем за 1 млрд. Дело в том, что хемогенные сидериты Зигазино-Комаровского района Башкирии, возрастом ~ 0,75 млрд лет и железисто-кремнистая формация Рапитан на северо-западе Канады (горы Маккензи) такого же возраста не могли образоваться в условиях кислородной атмосферы. Но, возможно, это был локальный всплеск углекислотной восстановительной атмосферы на фоне формировавшейся кислородной газовой оболочки.

Источник кислорода неясен. Вероятнее всего таким источником была термическая диссоциация воды в недрах Земли. Дело в том, что образующийся в этом процессе маленький и легкий водород обладает гораздо большей подвижностью по сравнению с крупным кислородом. Таким образом, создавался мощный поток опережающего кислород водорода, который, достигнув поверхности Земли, диссипировал в космическое пространство. В результате верхние оболочки Земли автообогащались кислородом, к ~ 0,75 млрд лет кислород «пробился» к поверхности Земли, и в этих очагах и зародилась, по-видимому, примитивная жизнь, а дальше к этому процессу присоединился фотосинтез – мощный генератор кислорода, и все стало на свои места.

Изотопно-кислородные и изотопно-углеродные эталоны древних железистых карбонатов. Поскольку в результате проведенной реконструкции установлена хемогенная исключительно железистокарбонатная природа рудного вещества железисто-кремнистых формаций раннего докембрия и поскольку в коллекции автора оказались образцы практически неметаморфизованных послонных мономинеральных сидеритовых и сидероплезитовых слоев, представлялось своевременным создание на их основе первых изотопно-кислородных и изотопно-углеродных эталонов хемогенных осадочных железистых карбонатов раннего протерозоя. С этой целью автором совместно с Ю.А.Борщевским и др. [68] было проведено изучение изотопного состава кислорода и углерода послонных железистых карбонатов железисто-кремнистой формации Криворожской серии на Новокриворожском месторождении и в меньшей степени – на месторождении Б.Глееватка (Центральное Криворожье). Для оценки влияния метаморфизма на изотопный состав кислорода и углерода послонных железистых карбонатов были, кроме того, дополнительно проанализированы на те же компоненты железистые карбонаты секущих прожилков и зон локального смятия. Результаты изотопных анализов более чем 30 образцов железистых карбонатов приведены в табл. 5.1. На их основе и литературных данных можно сделать следующие выводы.

1. Эталонный изотопный состав кислорода хемогенных осадочных железистых карбонатов – протовещества железисто-кремнистой формации Криворожской серии в ед. $\delta^{18}\text{O} = +17,5 \div 17,8\text{‰}$ – по-видимому, существенно не зависит от железистости карбонатов.

2. То же углерода хемогенных осадочных железистых карбонатов в ед. $\delta^{13}\text{C} = -7,4\text{‰}$ для сидерита и $-5,6\text{‰}$ для сидероплезита (по-видимому, в известной степени зависит от железистости карбонатов).

3. По сравнению с послонными железистыми карбонатами изотопный состав кислорода и углерода железистых карбонатов секущих прожилков и зон локального смятия характеризуется более широкими вариациями при том же или близком среднем значении.

4. Умеренные отрицательные значения изотопного состава углерода послонных железистых карбонатов ($-4,1 \div -9,1\text{‰}$) в сочетании с их хемогенной природой свидетельствуют не об участии в их образовании углерода живого вещества, а об ином (по сравнению с морскими известняками и доломитами) коэффициенте фракционирования, что ранее предположил Э.М.Галимов [77] для объяснения изотопного состава углерода диагенетических сидеритов.

Таблица 5.1

Изотопный состав кислорода и углерода железистых карбонатов из прослоев в силикатных и железистых горизонтах $K_2^{1ж}$ - $K_2^{4ж}$ Новокриворожского месторождения и $K_2^{7ж}$ месторождения Б.Глееватка

Железистые карбонаты	Изотопный состав			
	$\delta^{13}C$, ‰ (PDB)		$\delta^{18}O$, ‰ (SMOW)	
	диапазон	среднее	диапазон	среднее
Сидерит (кварцито-сидеритовая пачка $K_2^{3-4с}$, мощность 0,5 м, протяженность >1 км)	-5,9 ÷ -9,1	-7,4	+17,3 ÷ +18,9	+17,5
Сидероплезит (единичные прослой 0,5-7 см в малорудных сланце-кварцитах)	-4,1 ÷ -6,9	-5,6	+16,7 ÷ +18,7	+17,8
Сидерит – биминеральные прослой с магнетитом	-5,7		+15,4 ÷ +16,4	+15,9
То же, с хлоритом	-0,9 ÷ -3,0	-1,9	+18,2 ÷ +19,5	+18,5
Сидероплезитовые прожилки, $K_2^{1ж-4ж}$	-4,8 ÷ -6,3	-5,7	+15,6 ÷ +18,1	+16,7
Сидероплезитовые прожилки из карцито-сланцев, $K_2^{7ж}$	-10,1 ÷ -12,1	-11,1	+18,1 ÷ +19,3	+18,9
Сидероплезит из зоны смятия	- 8,4		+15,1	
Карбонатный цемент брекчий железистых кварцитов, сидеритовый	-2,8		+18,1	
То же, анкеритовый	-0,6		+18,7	
Кристаллы эпигенетического сидерита	-5,7		+19,6	
Кристаллы сидероплезита на стенке трещины в сидероплезитовом слое	-5,9		+16,7	

5. Изотопный состав кислорода и углерода хемогенных осадочных железистых карбонатов в составе железисто-кремнистой формации Криворожской серии совпадает с изотопным составом тех же элементов в диагенетических и гидротермальных железистых карбонатах, что делает его непригодным для индикации природы перечисленных выше карбонатов.

6. Сопоставление изотопного состава кислорода эталонных железистых карбонатов с изотопным составом кислорода магнетитов [141, 144, 145, и др.] в докембрийских железисто-кремнистых формациях показывает, что метаморфогенная эволюция рудного вещества (сидерит → магнетит → гематит) вместе с изменением минерального состава сопровождалась изменением изотопного состава кислорода таким образом, что он приблизился к нулевым значениям $\delta^{18}O$.

Последнее свидетельствует о том, что изотопный состав кислорода магнетита и гематита в конечном счете определяется термодинамическим изотопным эффектом. Это приводит к тому, что магнетиты и гематиты различного происхождения приобретают близкий или один и тот же изотопный состав кислорода, что исключает возможность использования данных изотопного состава кислорода для индикации природы рудного вещества железисто-кремнистых формаций раннего докембрия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Длительная история изучения железисто-кремнистых формаций раннего докембрия с применением широкого спектра методов, многократно предпринимаемые попытки выяснить природу рудного и нерудного вещества и условия его образования прямыми и опосредованными способами так и не приблизили исследователей к пониманию тех принципов и тех методов, реализация которых должна была привести к корректному решению этой планетарной проблемы. Симптоматично, что вопросы методологии (философии) и методики изучения железисто-кремнистых формаций, т.е. то, с чего по существу должны начинаться исследования, оказались за пределами интересов и задач практической геологии. Исследователи с завидным упорством продолжали и продолжают отождествлять прошлое с современным: искать несуществующие реликты современных образований в геологических объектах глубокого прошлого, навязывать геологическому прошлому современные представления о геологических объектах и условиях их образования, подменять историзм геологии механистическими концепциями – идеями самоорганизации геологических систем и т.п.

К представлениям о том, какими принципами следует руководствоваться в реконструкции (реконструкциях) железисто-кремнистых формаций и каким методам должно быть отдано предпочтение, автор пришел, анализируя результаты их сравнительного геологического, петрографического и элементно-геохимического изучения. Именно сравнительное изучение показало, **во-первых**, что в геолого-петрографическом отношении железистые кварциты – коварный объект, и что генетические выводы не должны основываться на этом виде исследований. Ограничения вносят: 1) отсутствие древних геологических и петрографических эталонов и связанное с этим незнание того, сохранились ли в железистых кварцитах и массивных железных рудах реликты первичной структуры и реликты первичного рудного и нерудного вещества, а если сохранились, то что они собой представляют, 2) неспособность геологических и петрографических методов восстанавливать исчезнувшие в процессе метаморфизма

структуры и минеральные фазы, 3) полигенность магнетита, гематита, сидерита (так, например, гематит может образоваться в результате метаморфизма гидроксидов железа, метаморфизма в окислительных условиях сидерита и железистых силикатов типа шамозита, тюрингита, при взаимодействии раскаленных паров хлорного железа с водой и т.д.), 4) выпадение отдельных генераций метаморфогенного минералообразования вплоть до полного исчезновения продуктов прогрессивного – регрессивного метаморфизма, 5) сложность установления временных соотношений минералов в железистых кварцитах и других породах – отсутствие спайности/отдельности, контрастная устойчивость минералов к метаморфизму, склонность кварца, железистых карбонатов, в меньшей степени – магнетита – и др. к перекристаллизации и переотложению с утратой петрографических и тектонических признаков вплоть до полной утраты первичного состояния, 7) неоднозначность (в отсутствие контроля) их восприятия исследователями, 8) появление вторичных признаков, например, признаков ремобилизации рудного вещества, затушевывающих его первичную природу и т.д., 9) отсутствие методов внутреннего контроля метаморфогенного минералообразования и т.д. Все это свидетельствует о том, что проблема генезиса железисто-кремнистых формаций не могла и не может быть приоритетно решена перечисленными выше методами.

Прямой противоположностью (в рамках железорудной осадочной системы!) оказались методы элементной геохимии. Именно в этой сфере, начиная с 1975 г., в железорудной осадочной системе автору удалось выявить такие свойства вещества, среды, которые: 1) не зависят от геологического времени (именно такие свойства позволяют корректно перейти от современной эпохи к раннему докембрию), 2) по своему достоинству относятся к категории внутренних, существенных, т.е. таких, которые определяют предмет тем, чем он есть, 3) значительно устойчивее к метаморфизму по сравнению с геолого-петрографическими методами и т.д., и 4) которые применимы к железисто-кремнистым формациям с целью реконструкции их дометаморфической и первичной природы.

На основе этих принципов и методов автором впервые разработана контролируемая трехступенчатая элементно-геохимическая реконструкция природы рудного и нерудного вещества и механизма слоистого сложения железисто-кремнистых формаций раннего докембрия. Ступенчатость реконструкции – естественное отражение последовательного участия в образовании и преобразовании рассматриваемых формаций ряда различных процессов: 1) осадкообразования с дифференциацией поступающего в бассейны седиментации вещества, в частности, на хемогенные сидеритовую и силицитовую фации с отложением вещества на смежных участках фациального профиля, 2) трансгрессивно-

регрессивной миграции фаций-групп фаций как следствия наложенных разнопорядковых эпейрогенических движений, 3) прогрессивно-регрессивного метаморфизма и 4) ограниченных возможностей методов исследования.

Реконструкция осуществляется в обратном порядке – сначала восстанавливается дометаморфическая форма рудного вещества, на второй ступени – его первичная природа и на третьей ступени – первичная природа вещества кварцитовых слоев и механизм слоистого сложения железисто-кремнистых формаций.

Соответственно автором для первой ступени реконструкции рудного вещества железисто-кремнистых формаций – выяснения его дометаморфической природы – предложено три элементарно-геохимических критерия: два критерия сорбционной емкости (критерий карбонатной природы рудного вещества и критерий негидроксидной природы рудного вещества) и один критерий карбонатной природы рудного вещества в форме величины 1000Li/Mg отношения. Эти критерии отвечают сформулированным выше требованиям и взятые вместе обеспечивают **супернадёжность** самого важного вывода о том, что **к моменту метаморфизма рудное вещество железисто-кремнистых формаций находилось исключительно в карбонатной форме.**

Выявленная на первой стадии реконструкции карбонатная форма рудного вещества неоднозначна. Конкретизация той формы, которая действительно имела место, требует применения других методов; соответственно она выделена в самостоятельную вторую стадию. На современном уровне знаний задачу решается автором путем реконструкции фациального профиля и определения места формирования/отложения карбонатов на этом профиле с использованием известных закономерностей локализации диагенетических карбонатов в области отложения песчано-глинистых фаций, хемогенных в области отложения хемогенных фаций, гидротермально-метасоматических вне связи с породами фациального профиля.

Для реконструкции фациального профиля и конкретизации природы карбонатов автором предложено два метода: 1) сравнительный анализ мощности слоеобразования кварцито-сланцев → малорудных сланце-кварцитов → железистых кварцитов с учетом реконструированной дометаморфической карбонатной природы рудного вещества железистых кварцитов и 2) сравнительный анализ закономерностей распределения элементов, а также величины 1000Li/Mg отношения в кварцито-сланцах, малорудных сланце-кварцитах и железистых кварцитах в зависимости от мощности слоеобразования в сочетании со знаком тангенса угла наклона кривых упорядоченного распределения элементов на обобщенном фациальном профиле, по Н.М.Страхову [205].

Закономерное уменьшение мощности слоеобразования в ряду пород «кварцито-сланцы – малорудные сланце-кварциты – железистые кварциты», тонкослоистое сложение железистых кварцитов – значительно более тонкослоистое по сравнению с известняками и доломитами той же серии, и уменьшение в этом ряду абсолютного содержания элементов-сорбатов и величины литий-магниевого отношения (= отрицательным тангенсом угла наклона кривых распределения элементов-индикаторов в породах фациального профиля) положены в основу следующих выводов: 1) характеризуемый ряд пород является аналогом второй, более глубоководной половины обобщенного фациального профиля бассейновых осадков, по Н.М.Страхову, т.е. 2) осадков, формирующихся за счет сноса продуктов выветривания с суши, пелагическое положение, **являются хемогенными осадками**, а не диагенетическими образованиями, 4) переслаивание перечисленных выше пород (кварцито-сланцев и железистых кварцитов) – следствие трансгрессивно-регрессивной миграции их слагающих осадков, вызываемой низкопорядковыми эпейрогеническими движениями, 5) вулканизм к образованию железистых кварцитов (= железистых карбонатов) не имел никакого отношения, распространением железисто-кремнистых формаций свидетельствуют о господстве в раннем докембрии углекислотной атмосферы, более того, в денудированных породах железо находилось в двух валентных формах – (II) и (III), а отлагалось только в одной – Fe(II) карбонатной форме; следовательно, атмосфера раннего докембрия, помимо резко повышенного содержания углекислоты, необходимой для миграции железа в бикарбонатной форме и его отложения в карбонатной форме, обладала восстановительными свойствами. Из роста европиевой аномалии (Eu/Eu*) в железистых кварцитах от раннего протерозоя к архею усиление восстановительных свойств древней атмосферы.

Автор впервые показал, что **древняя углекислотная атмосфера одновременно с генерацией карбонатов и бикарбонатов являлась планетарным генератором свободного кремнезема**, что в экзогенных условиях угольная кислота как более сильная по сравнению с ортокремневой с одной стороны, разлагала силикаты и вытесняла из них свободный кремнезем, с другой – препятствовала его вступлению в любые реакции с образованием силикатов. Именно этим объясняются планетарные масштабы накопления в раннем осадочном докембрии различных генетических и морфологических концентраций свободного кремнезема – хемогенного в железисто-кремнистых формациях, в переслаивании и в ассоциации с магнезиально-известковыми карбонатами и значительно более редкими магнезитами, кластогенного с образованием толщ кварцевых песчаников,

олигомиктовых кварцевых гравелитов, в том числе золото-урановых, кварцевая галька которых скорее всего была продуктом разрушения широко распространенных в раннем докембрии кварцевых жил, и т.п.

Итак, кварц и железистые карбонаты – детерминированные продукты одного физико-химического процесса – углекислотного выветривания. В породах, слагающих железисто-кремнистые формации, кварц и рудные минералы (продукты метаморфизма железистых карбонатов) переслаиваются с образованием толщ ритмичного сложения, а в бассейнах седиментации в соответствии с законами осадочной дифференциации господствующим в них гидродинамическим режимом и пр. они предположительно должны были размещаться фациальными зонами. Выяснение предполагаемых фациальных соотношений вещества кварцитовых и рудных (сидеритовых), основанное на применении других методов – геологического и элементно-геохимического – вынесено в последнюю заключительную стадию.

К геологическому решению автор пришел в результате построения диаграммы, в которой породы трансгрессивного полуцикла представлены рядом с убывающей мощностью слоев: конгломераты → песчаники → сланцы → кварцито-сланцы → малорудные сланце-кварциты → железистые кварциты. Если в триаде пород этого ряда «кварцито-сланцы – железистые кварциты» мысленно сместить слюдяные и рудные слои (= магнезиально-железистые мергели и сидериты) вниз, а кварцитовые слои – вверх, и провести разделяющую их линию до пересечения с линией фациального профиля, диаграмма примет вид, из которого следует: 1) на фациальном профиле отложение вещества кварцитовых слоев по отношению к рудному веществу (хемогенным железистым карбонатам) занимало самое пелагическое положение, 2) **вещество кварцитовых слоев представляло собой самостоятельную (как и хемогенные железистые карбонаты и др.) хемогенную силицитовую фацию,** 3) **слоистое сложение пород железисто-кремнистой формации – следствие трансгрессивно-регрессивной миграции фаций,** 4) последний вывод логично распространить на все породы трансгрессивного полуцикла (и не только трансгрессивного!) Криворожской серии от конгломератов до железистых кварцитов.

Исследования показали, что кроме геологического существует и элементно-геохимическое решение той же задачи. Последнее стало возможным после обнаружения автором в карьере Новокриворожского месторождения пачки переслаивания «практически нематаморфизованных» сидеритовых и кварцитовых слоев толщиной 5-60 мм; мощность пачки около 0,5 м, видимая протяженность более 1000 м (самый крупный биминеральный реликт, в котором железистые карбонаты переслаиваются со свободным кремнеземом, имеется на Канадском щите в районе оз.Верхнего – железисто-кремнистая формация Айрон-

Ривер, мощность реликта около 100 м). В этом методе использована известная закономерность – уменьшение в осадочных бассейнах масс седиментирующего вещества по мере смещения от берега к пелагиали (центральным частям конечных водоемов стока). Соответственно на сквозные элементы были проанализированы мономинеральные сидеритовые и кварцитовые слои, и на основании того, что содержание цитируемых элементов в кварцитовых слоях в среднем оказалось на порядок ниже, чем в сидеритовых, был сделан вывод о принадлежности вещества кварцитовых слоев хемогенной – самой пелагической фации на фациальном профиле пород железисто-кремнистой формации. Этот вывод также получил подтверждение в закономерностях изменения на фациальном профиле частности, в кварцитовых слоях этой пачки выявлена самая большая величина европиевой аномалии среди всех пород и слоев Криворожской железорудной серии. В этом случае единственный известный механизм, способный привести к трансформации горизонтального фациального ряда осадков в слоистую вертикально организованную толщу, их трансгрессивно-регрессивная миграция, вызываемая эпейрогеническими движениями.

В целом разработанная автором трехступенчатая реконструкция показала, что **железисто-кремнистые формации раннего докембрия – разномасштабные в различной степени сохранившиеся реликты сложного (высоко-низкопорядкового) метаморфизованного хемогенного флиша**. В его составе в один сложный низкопорядковый флиш оказались сведенными сменяющиеся во времени два высокопорядковых элементарных хемогенных флиша, один из которых формировался путем трансгрессивно-регрессивной миграции силицит-сидероплезитовых (с примесью глинистого материала) осадков, а второй – сидерит-силицитовых.

В соответствии с распределением пород на фациальном профиле формации низкопорядковый сложный флиш также формировался путем трансгрессивно-регрессивной миграции, но не отдельных, а смежных групп осадков – силицит-сидероплезитовых (с примесью глинистого материала) и сидерит-силицитовых. Ранее **предположение** о трансгрессивно-регрессивной миграции осадков как возможном механизме переслаивания пород, слагающих сланцевые и железистые **горизонты** железисто-кремнистой формации Кривого Рога, высказывал Ю.Г.Гершойг [88]. Реконструированный фациальный профиль пород, слагающих железисто-кремнистые формации, оказался идентичным бассейновым осадкам, формирующимся, по Н.М.Страхову, за счет сноса продуктов выветривания в бассейны седиментации с их окружающей суши; **НЕТ признаков участия вулканизма** в образовании железисто-

кремнистых формаций, следовательно, отпадает необходимость выделения вулканогенно-осадочных железисто-кремнистых формаций типа Алгома, Балтийский, Верховцевский.

Убежденность геологов в участии вулканизма в образовании железисто-кремнистых формаций настолько укоренилась в их сознании, что приведенной выше информации может оказаться недостаточно для изменения взглядов на рудогенерирующую роль вулканизма в раннем докембрии. Поэтому необходимо сделать следующие дополнения.

Представления об участии вулканизма в образовании железисто-кремнистых формаций не обеспечены геологическими эталонами не только древними, но и современными! Не обеспечены они и методами контроля, а как без эталонов и контроля убедиться в том, что железисто-кремнистые формации вулканогенно-осадочного типа действительно существовали?

Автор впервые обратил внимание на то, что кварц и магнетит (гематит), слагающие железистые кварциты раннего докембрия на 75% и более, являются минералами – физико-химическими антагонистами, и в Природе не было и не может быть таких физико-химических процессов, **включая вулканизм во всех его проявлениях**, которые генерировали бы столь контрастные по свойствам минералы. Подтверждением тому служат природные процессы: действительно, в магматическом процессе магнетит сбрасывается в габброидах, в которых кварца нет, а кварц – в гранитоидах, в которых нет магнетита. Рудная лава вулкана Лако на севере Чили на 95% состоит из магнетита; в карбонатитах есть магнетит, кварца – нет; в грейзенах есть кварц, магнетита – нет; в скарново-магнетитовых рудах есть магнетит, кварца – нет; гидротермальные кварцевые жилы с гематитом и, особенно – магнетитом редки и с содержанием рудных минералов на минералогическом уровне; образование богатых гипогенных магнетитовых руд по железистым кварцитам связано с выносом «кварца» метаморфизирующими растворами при практически неподвижном поведении железа; образование богатых гипергенных руд по железистым кварцитам является следствием выноса кварца из железистых кварцитов метеорными водами также при полной иммобилизации железа. Симптоматично, что в областях современного подводного вулканизма гидроксиды железа/гематит ассоциируют с силикатами типа нонтронита, монтмориллонита, но только не со свободным кремнеземом! Уместен и следующий пример из аналитической практики. Возьмем образец железистого кварцита массой 150-250 г, раздробим и разделим продукт дробления на две фракции – кварцевую и магнетитовую. Кварцевую фракцию расплавим и в формочке отольем кварцевый стаканчик. Положим в этот стаканчик навеску магнетита из магнетитовой фракции, нальем в него концентрированную соляную кислоту и для ускорения реакции поставим на водяную баню. Через 10-15 минут магнетит полностью растворится без признаков коррозии кварцевого

стаканчика. Как могут столь непохожие по свойствам компоненты оказаться в одном физико-химическом процессе и в соизмеримых количествах? **Основываясь на материалах реконструкции, автор впервые показал, что, тесная пространственная связь в железистых кварцитах кварца и магнетита (гематита), минералов-антагонистов – конечный результат четырех процессов:** первое – сближение железа с кремнеземом – следствие отложения железистых карбонатов и силицита на смежных участках фациального профиля, железистых карбонатов относительно ближе к берегу, силицита – дальше от берега, второе – к еще более тесному сближению железа и кремнезема (переслаиванию железистых карбонатов с силицитом) приводил **чисто механический** процесс – трансгрессивно-регрессивная миграция фаций под влиянием высокопорядковых эпейрогенических движений; третий процесс – метаморфизм, в результате которого железистые карбонаты превращались на прогрессивной стадии в магнетит, на регрессивной – в гематит; последний, четвертый процесс – замещение в рудных слоях железистых карбонатов (полное-частичное), непрореагировавших в магнетит/гематит, кварцем, что приводило к еще более тесной ассоциации оксидов железа с кварцем.

Используя изложенные выше результаты, автором впервые с элементно-геохимическим контролем первичной карбонатной природы магнетита, мартита и гематита железистых кварцитов реконструирован региональный метаморфизм железисто-кремнистых формаций. В Криворожской структурно-формационной зоне по времени выделяются две флуктуирующие ветви – прогрессивная и регрессивная. С прогрессивной ветвью связано образование магнетита, куммингтонита-грюнерита и более высокотемпературных силикатов, с регрессивной – мартита, гематита (в том числе дисперсного за счет дисперсного сидерита), возможно, частично магнетита, щелочных амфиболов и слоистых силикатов (хлоритов, стильпномелана, зеленого биотита, талька и др., в том числе, очень вероятно, и гриналита и миннесотаита (железистый аналог талька). Последние распространены главным образом в железисто-кремнистых формациях оз.Верхнего в США). Уместно заметить, что прогрессивному низкотемпературному образованию силикатов (талька, хлорита, гриналита, миннесотаита и др.) должна препятствовать карбонатность метаморфизирующейся матрицы (при низких температурах угольная кислота сильнее ортокремневой; вероятно поэтому, в магнезиально-известковых карбонатных породах первые метаморфогенные силикаты – актинолит, тремолит – появляются в конце зеленосланцевой фации метаморфизма). Мушкетовит не обнаружен. Его и быть не должно, поскольку обе ветви метаморфизма по нарастающей сопровождаются окислением ранее образованных минералов.

На основании петрографических исследований с геохимическим контролем автором описаны такие явления как выпадение отдельных генераций и стадий метаморфизма (прогрессивной – регрессивной) вплоть до наложения регрессивного метаморфизма на неметаморфизованные породы, избирательное замещение минералов, ремобилизация рудного вещества с появлением признаков замещения амфиболов, пироксенов и др. магнетитом. Последнее ошибочно интерпретируется как признак метасоматического образования железистых кварцитов и др.

С завершением прогрессивной стадии автор связывает процесс регионального окварцевания, признаки которого наблюдаются в метабазах, подстилающих железисто-кремнистые формации, в более древних гранитах, в породах железисто-кремнистой формации и др. Следствием регионального окварцевания (резорбции кварцем ранее образованных силикатов – плагиоклазов, граната, роговых обманок, ставролита и др.) явилось, в частности, сбрасывание в метаморфизирующие растворы Na и Al. Движение растворов, обогащенных этими элементами в толще пород железисто-кремнистой формации, вызывало две волны новообразований. С ранней и более высокотемпературной Na-волной связано образование щелочных амфиболов (с этой волной также связано, по-видимому, образование гематита/мартита: в щелочной среде окислительно-восстановительные потенциалы ниже, чем в кислой), с поздней, менее высокотемпературной Al-волной – образование слоистых силикатов – хлорита, стильпномелана и др. В трещинных зонах эти элементы мигрировали без разделения, и вместе с распространенным кремнеземом генерировали альбититы, в том числе ураноносные (Криворожская структура и др.).

Проведенными автором геолого-петрографическими исследованиями реликты гидроксидного железа ниже зоны окисления железисто-кремнистых формаций НЕ ОБНАРУЖЕНЫ! Не обнаружены они и тремя элементно-геохимическими методами. Нет работ, как отечественных, так и зарубежных специалистов, в которых описание реликтов гидроксидного железа ниже зоны окисления было бы корректно обосновано и подтверждено методами элементной геохимии. Отсутствие реликтов гидроксидного железа – важный аргумент против той группы гипотез, в которых отложение рудного вещества железисто-кремнистых формаций мыслится именно в гидроксидной форме.

Традиционно считается, что вслед за аккрецией метеоритного вещества Земля прошла стадию плавления, длительно сопровождавшуюся массовым излиянием существенно базальтовых лав. Это получило отражение и в гипотезах происхождения железисто-кремнистых формаций, в которых образование формаций архейского возраста на все 100% стали связывать с вулканизмом (тип Алгома, Балтийский, Верховцевский), а в железисто-кремнистых формациях раннего протерозоя вулканогенному источнику железа

и кремнезема также отводилась и отводится важная генерирующая роль. Выполненные автором исследования не выявили признаков участия вулканизма в образовании железисто-кремнистых формаций как раннего протерозоя, так и позднего архея несмотря на то, что аккумуляция слагающего их вещества происходила в рифтогенных прогибах длительного заложения и протяженностью во многие сотни – первые тысячи километров. Эти представления о подавленности вулканизма в раннем докембрии подтверждают геохимическую эволюцию ранней Земли, а именно: разогревание Земли, наиболее вероятным – источником которого были радиоактивный распад и тектоническое сжатие, не могло начаться в литосфере из-за мизерного энергетического эффекта от тектонического сжатия и утечки тепла в Космическое пространство. Не случайно поэтому начало плавления Земли некоторые геохимики опускают на глубины порядка нескольких сотен километров, а по времени отодвигают от момента аккреции на многие сотни миллионов лет (Мейсон, 1971, с. 69-70).

Вероятно, еще одним признаком, косвенно указывающим на отсутствие или слабое (по сравнению с фанерозоем) проявление вулканизма в раннем докембрии, является дефицит серы в форме гидротермальных сульфидов (в раннем осадочном докембрии сульфиды концентрируются главным образом в углеродистых формациях, сопряженных с железисто-кремнистыми формациями, Криворожский железорудный район или редко, переслаивающихся в этих формациях с железистыми кварцитами (Костомукшское месторождение); на фациальном профиле железорудных серий раннего протерозоя углеродистые сланцы, обогащенные сульфидами, обычно локализуются на стыке глинистых сланцев и магнезиально-известковых и железо-магнезиальных карбонатов. Примером аномально низкой распространенности серы в архее является собой (на современном уровне знаний!) Омолонская железорудная провинция (Омолонский зеленокаменный пояс, по автору), на что, в частности, обращают внимание М.Л.Гельман, В.А.Титов, А.П.Фадеев [80].

Геологи не всегда отчетливо понимают, что условия, благоприятные для образования силикатов (солей ортокремневой кислоты), неблагоприятны для образования свободного кремнезема (оксида). Вероятно, этим объясняется то, что идею вулканогенно-осадочного генезиса железистых кварцитов они часто подкрепляют ссылками на генерируемые современным подводным вулканизмом металлоносные осадки. Дело, однако, в том, что в металлоносных осадках гидроксиды железа, реже гематит, ассоциируют с силикатами, а не со свободным кремнеземом, и это не случайность, а следствие физико-химических условий, господствующих в рудообразующей системе.

Из материалов реконструкции рудного вещества железисто-кремнистых формаций раннего докембрия следует, что кислород в атмосфере Земли появился не ранее 1,8 млрд лет (возраст гранитизации, последовавшей вслед за отложением пород железорудных серий Кривого Рога (УЩ) и КМА (ВКМ)), а вероятнее всего, начиная с фанерозоя. Во-первых, о (магнетита, гематита) и силикатов с железом (III) в железисто-кремнистых формациях связано с привнесением кислорода метаморфизирующими флюидами. Его источником были, вероятнее всего, глубинные процессы, связанные с каталитической термической диссоциацией воды. Последующая миграция продуктов диссоциации сопровождалась их дифференциацией – опережающей по отношению к крупному «кислороду» скоростью перемещения к поверхности Земли маленького «водорода», его проникновению в атмосферу и последующей диссипацией в Космическое пространство. Следствием диссипации водорода явилось постепенное автообогащение литосферы кислородом, а затем его локальное проникновение в гидро- и атмосферу. А с локальным появлением кислорода в верхних оболочках Земли возникла жизнь. На это и «ушли» миллиарды лет: 4,65 → 0,75.

Автором в содружестве с Е.В.Бибиковой, Т.В.Грачевой и В.А.Макаровым впервые самым надежным свинец-свинцовым методом по цирконам гранитов, рвущих породы железисто-кремнистой формации Гимольской серии (Карелия), определен позднеархейский возраст этой формации [62], до этого считавшийся раннепротерозойским. Разновозрастность железисто-кремнистых формаций – важнейший аргумент против тех групп гипотез, в которых образование железисто-кремнистых формаций связывается с длительным накоплением железа в древних морях и океанах в бикарбонатной форме и его последующим одноактным отложением в гидроксидной форме с появлением молекулярного кислорода в атмосфере раннего протерозоя. Вообще выделение глобальных эпох рудогенеза маловероятно еще и с той точки зрения, что для образования железисто-кремнистых формаций недостаточно одной только углекислотной восстановительной атмосферы, нужны еще и бассейны седиментации (рифтогенные прогибы); заложение последних – следствие неоднородной эволюции отдельных щитов.

Из реконструкции ЖКФРД следует, что уже в позднем архее были широко распространены осадочные бассейны железорудной седиментации (Приимандровский, Костомукшский и др.). Если разработанные автором элементно-геохимические методы реконструкции применить к самой древней железисто-кремнистой формации Исуа в Западной Гренландии возрастом 3,8-3,6 млрд лет (см. элементно-геохимические данные, [253] и др.), можно прийти к выводу о том, что первые осадочные бассейны железорудной седиментации появились уже на рубеже указанного значения. Полученные результаты

логично проэкстраполировать еще на 200-400 млн лет в глубь геологической летописи, т.е. до ~ 4,0 млрд лет. Что же касается работ с выводами о появлении первыих океанов в раннем докембрии [357 и многие др.], то на текущий момент эта информация носит сугубо предположительный и малодостоверный характер.

Автор обращает внимание на порочность распространенного среди геологов приема по априорному игнорированию, вплоть до выбрасывания, в моделях железисто-кремнистого рудогенеза мешающего им свободного кремнезема (кварца) [181, 183, 184, осложняют себе путь к восстановлению природы рудного и нерудного вещества железисто-кремнистых формаций и механизма их слоистого сложения.

За не очень понятный в геологическом отношении промежуток времени 1,8 – 0,75 млрд лет резко изменился состав атмосферы – появился первый молекулярный кислород, сократилось содержание углекислоты, изменился химизм гидросферы и т.д., что, в частности, повлекло за собой изменение процессов гипергенеза и осадкообразования [36 и др.]. В зоне гипергенеза восстановление железа (III) сменилось окислением железа (II). В результате железо утратило подвижность, в частности, создались благоприятные условия для образования по железистым кварцитам богатых гипергенных железных руд (за счет однонаправленного выноса кремнезема метеорными водами) – важнейшей современной сырьевой базы железа Мира (Бразилия, Венесуэла, Индия, страны Африки и др.). Прекратилось образование железистых бикарбонатов, и планетарные масштабы концентрации железа (вместе с силицитом) в центральных частях осадочных бассейнов в хемогенной карбонатной форме сменились в целом его убогими концентрациями в оксидно-гидроксидной форме в прибрежной зоне бассейнов седиментации, в коре выветривания гипербазитов и т.д. В результате на смену глубоководным шельфовым раннедокембрийским железисто-кремнистым формациям с высококачественными железными рудами пришли мелководные низкокачественные бобово-оолитовые руды фанерозоя.

Железо утвердилось в оксидно-гидроксидной форме, и в этой форме произошло его разделение со свободным кремнеземом: на смену ассоциации магнетита (гематита) с кварцем в железистых кварцитах возникли ассоциации гидроксидов/оксидов железа с силикатами (но не со свободным кремнеземом) в бобово-оолитовых рудах, в океанических металлоносных осадках и др.

На фоне общего сокращения хемогенного карбонатонакопления от раннего докембрия к фанерозою (в железорудной Криворожской серии, УЩ, содержание карбонатов по автору составляло ~ 40% – 24% магнезиально-известковых и 16% железистых – против ~

морского гумидных и аридных зон оно в последокембрийское время удержалось исключительно в аридных областях [205]. В целом планетарную эволюцию хемогенного карбонатообразования (докембрий → фанерозой) можно выразить схемой:



Уже в фанерозое у хемогенного карбонатообразования появился конкурент – биогенная экстракция растворенных в воде карбонатов с их последующим осаждением в виде органогенных форм.

Со снижением содержания углекислоты в атмосфере снизилась интенсивность выветривания с высвобождением петрогенных элементов (прежде всего кремния, железа и алюминия) и россыпеобразующих минералов, в том числе золота.

Для раннего протерозоя характерна ассоциация железисто-кремнистых формаций с формациями золото-урановых олигомиктовых кварцевых гравелитов [32, 39], глиноземистых сланцев (как в самих железорудных сериях [83], так и за их пределами [19]) и безрудных кварцевых гравелитов и песчаников, которая явилась следствием господствовавшей в тех условиях осадочной дифференциации (в том числе отделения малоподвижного алюминия от подвижных железа в бикарбонатной форме и кремнезема в коллоидной форме и т.д.). За счет огромной планетарной концентрации в этих формациях железа в последующие эпохи тектоно-магматической активизации происходило образование магматических магнетитовых и титаномagnetитовых месторождений, а также гидротермально-метасоматических скарново-магнетитовых месторождений [200, 80, 150, данная работа], за счет крупных россыпных концентраций золота – его гидротермальных месторождений, в том числе в стратиграфически вышележающих породах железисто-кремнистых формаций, урана – урановые месторождения типа «несогласия» и др., за счет глиноземистых формаций – кианитовых сланцев свиты кейв Кольского п-ва и т.д., за счет всех форм свободного кремнезема – кварцевых, в том числе хрусталеносных жил и др.

Появление кислорода в атмосфере Земли и в целом изменение ее (атмосферы) химического состава привело к резкому изменению (эволюции) процессов минералообразования в верхних оболочках Земли: исчезли условия, необходимые для образования железисто-кремнистых формаций, золото-урановых олигомиктовых кварцевых конгломератов. Появился ранее не известный диагенез, связанный с разложением органического вещества, «на смену» хемогенным железистым карбонатам органического вещества.

В отдельную группу выделим следующие выявленные автором в литературе ошибки. Рассчитывая отношение молекулярных количеств железа и кремнезема в железистых

кварцитах КМА с целью проведения аналогии с экспериментальными данными В.Н.Симакова (1928) по определению максимальной совместной коагуляции коллоидов гидроксидного железа и кремнезема, Н.А.Плаксенко [171] не привел в соответствие свои расчеты с расчетами В.Н.Симакова и пришел к ложным выводам о гидроксидной природе железа в железистых кварцитах месторождений КМА. Эти представления, ложно поддерживавшие идею Н.М.Страхова об отложении рудного вещества железисто-кремнистых формаций в гидроксидной форме [205], на десятки лет задержали прогресс в исследованиях в этой области.

2. Анализируя на основе аналитических данных закономерности распределения кремнезема на фациальном профиле пород железисто-кремнистой формации КМА, Н.А.Плаксенко [171] и А.А.Глаголев [92] пришли к ошибочному выводу об уменьшении содержания кремнезема к концу фациального профиля, занимаемого магнетитовыми и гематит-магнетитовыми кварцитами. Причины ошибочного вывода заключаются в том, что во-первых, эти исследователи не внесли в аналитические данные поправку на резкое увеличение плотности пород к концу фациального профиля от $\sim 3,0$ в средней части профиля до $\sim 4,0$ в конце. Во-вторых, ими анализировались сложные породы (кварцито-сланцы – железистые кварциты), что привело к смешению кремнезема силикатных и кварцитовых слоев, которые на фациальном профиле занимали различное положение: вещество силикатных слоев ближе к берегу, кремнезем кварцитовых слоев – дальше от берега. С точки зрения автора, именно эта ошибка во многом помешала этим исследователям (и не только им) придти к выводу о том, что в железистых кварцитах кремнезем не связан жестко с «железом», что его максимальные концентрации на фациальном профиле смещены по отношению к железу (железистым карбонатам) дальше к «пелагиали» [23, 25 и др.]. В-третьих, К.Клейн и Н.Й.Бёкес [332], просматривая керн трех структурных скважин, пробуренных на площади Каапвальского кратона к востоку от складчато-надвигового пояса Кораннаберг, не обратили внимания на признаки крупных региональных сдвигов и приняли тектонические контакты железистых кварцитов с карбонатными породами в зоне перехода от карбонатных пород толщи Кампбелланд к железисто-кремнистой формации Куруман (Супергруппа Трансваль) за литологические (для раннего докембрия распространенная ошибка), что (наряду с использованием современных редкоземельных и пр. эталонов) и привело их к ложному выводу о формировании железистых кварцитов и карбонатных пород Супергруппы Трансвааль в двух различных толщах воды одного и того же океанического бассейна седиментации. Эта работа содержит аналитические ошибки [50].

В процессе контролируемой элементно-геохимической реконструкции железисто-кремнистых формаций выяснилась несостоятельность ряда важных в методологическом и теоретическом отношениях геологических (в широком смысле) подходов к изучению раннего докембрия. Перечислим некоторые из них.

Автор впервые в печати отказался от использования в реконструкциях железисто-кремнистых формаций раннего докембрия **СОВРЕМЕННЫХ** генетических эталонов, противоречащее геологии как науки исторической. На практике использование современных эталонов в указанных выше целях приводит не к выяснению их генезиса, а к осовремениванию раннего докембрия, превращению его в некоторое подобие современной эпохи.

Отказался автор и от метода актуализма в понимании Н.М.Страхова [206, с. 30, 31]. Характеризуя метод актуализма, Н.М.Страхов определяет его как метод, при котором к пониманию прошлого идут от изучения современных процессов, но с сознанием того, что в прошлом физико-географическая обстановка на поверхности (и в глубинах Земли), и сами процессы заведомо отличались от современных... Такому пониманию познания прошлого, иначе говоря методу актуализма, присущи следующие недостатки: 1) полностью отрицается возможность объективного решения каких бы то ни было геологических проблем прошлого, 2) достоверность понимания прошлого возлагается на субъект – в частности, в сфере древнего железисто-кремнистого рудогенеза понимание геологами природы и условий образования железисто-кремнистых формаций, отсутствие контролируемости результатов исследований обернулось, как известно, десятками гипотез их образования, 3) не все объекты прошлого одинаково информативны и одинаково пригодны для реконструкции – как из всей совокупности объектов субъективно, не имея эталонов и методов контроля, вычленишь те, которые поддаются корректной реконструкции и несут максимум искомой генетической информации?

Отказался автор и от применения формационного метода к железисто-кремнистым формациям [243] с целью выяснения природы и условий их образования, их классификации и прогноза. Во-первых, самым первым и основным источником информации об объектах являются сами объекты, а не вмещающие и ассоциирующие с ними объекты (пример – метеориты на пашне: что может дать ассоциация метеорита с пашней для понимания происхождения метеорита или, наоборот, происхождения пашни? То же – дайки изверженных пород в толщах осадочных? и т.п.). Во-вторых, происхождение и условия образования пород, ассоциирующих с железисто-кремнистыми формациями, во многих случаях еще менее понятны, чем то же в отношении пород, слагающих железисто-кремнистые формации (метабазиты, гнейсы и др.), и прежде чем их привлекать с целью

выяснения «среды обитания» той или иной ассоциации, предварительная реконструкция их природы и отношения к ассоциации являются обязательными (ранний докембрий, особенно архей, – меланж). В-третьих, формационный метод не обеспечен древними эталонами, не обеспечен он и методом (методами) независимого корректного контроля, подтверждающими объективность результатов, получаемых формационным методом. Поэтому о какой объективности результатов применения формационного метода к железисто-кремнистым формациям вообще может идти речь? И последнее. Зачем пользоваться некорректными методами, если есть им прямая противоположность.

Отказался автор и от применения парагенетического анализа минералов к железисто-кремнистым формациям – физико-химических представлений об эволюции минерального состава железистых кварцитов как смены разновозрастных совместно (в том числе равновесно) образующихся минералов – по следующим причинам: 1) нет эталонных совместно (тем более равновесно) образующихся минеральных ассоциаций, поэтому опираться не на что, 2) нет критериев совместного (тем более равновесного) образования минералов (тесная пространственная связь и отсутствие реакционных взаимоотношений такими критериями не являются), 3) нет и корректных методов контроля, а как без контроля убедиться в том, что результаты парагенетического анализа объективны? Природные системы открытые, а в открытых системах совместное (тем более равновесное) образование различных минералов практически исключено действующей в Природе дифференциацией. Реальным известным автору исключением являются процессы минералообразования в заливе Кара-Богаз-Гол середины прошлого века. Тогдашний залив – «лужа» размером 150x160 км и глубиной до 3 м, отшнурованная от Каспийского моря песчаной отмелью и соединяющаяся с морем узким проливом. Интенсивное испарение, превышающее количество выпадающих осадков (до 100 мм в год), компенсировалось притоком морской воды через узкий пролив и в конечном счете приводило к образованию рапы, из которой в зимний период с понижением температуры происходило выпадение солей. Эта система действительно максимально приближена к равновесной.

. Отказался автор и от представлений об изохимическом характере метаморфизма как противоречащих не только результатам реконструкции метаморфизма железисто-кремнистых формаций с элементно-геохимическим контролем дометаморфических минеральных форм рудного и нерудного вещества, но и законам логики познания (метаморфизм железисто-кремнистых формаций сопровождался, в частности, притоком больших количеств кислорода с сопутствующим изменением валентности железа их слагающих пород $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ и выносом больших количеств углекислоты). «Изо» – равный, одинаковый, постоянный. Там, где все равно, одинаково, постоянно, там нет движения материи, нет предмета науки, там

ученому делать нечего. Поэтому, утверждая изохимический характер метаморфизма, исследователи тем самым обосновывают свою ненужность!

Отказался автор и от представлений об однородном хондритовом резервуаре и эволюции изотопного состава ^{143}Nd в этом резервуаре как теоретическом эталоне, относительно которого по величине математического параметра ϵ_{Nd} якобы можно судить об источнике вещества железисто-кремнистых формаций – осадочный/вулканогенный. Дело не только в том, что основанные на этом параметре представления о вулканогенном источнике рудного вещества железисто-кремнистых формаций противоречат материалам элементно-геохимической реконструкции источника вещества изучаемых формаций, выполненных автором, а и в том, что «однородный» хондритовый резервуар – очень грубая идеализация природных процессов, строго говоря, это методологический абсурд, поскольку однородность означает не что иное как прекращение материей движения (движение материи порождается неоднородностью и ничего другого, кроме неоднородности, материя не рождает – наша Солнечная система. Земля – на одном полюсе континент с железисто-кремнистыми формациями, на другом – океан и т.д.).

Создание генетической модели образования железисто-кремнистых формаций – нестандартная задача. Проведенные по этой проблеме исследования еще раз показывают, насколько важно уделять больше внимания корректности используемых в исследованиях методов, чем корректности результатов, получаемых с их помощью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Авдонин В.В., Сергеева Н.Е. Редкоземельные элементы в оксидных рудах океана

Азарова Е.И., Эсенова Э.И., Нурыгдыев М.Н. О влиянии хлористого магния и некоторых других ионов на соосаждение бора гидроокисью железа // Изв. АН Таджик. ССР. Сер. физ.-техн., хим. и геол. наук, 1977. № 1. С. 17-23.

. Алекин О.А., Ляхин Ю.И. Химия океана / Л.: Гидрометеиздат, 1984. 344 с. 1968. 184 с.

. Александров С.М., Барсуков В.Л., Щербина В.В. Геохимия эндогенного бора / М.: Наука, 1968. 182 с.

. Александров И.В., Змеенкова А.В. Эволюция пород при прогрессивном метаморфизме (на примере средней свиты Криворожской серии) // Геохимия, 1958, № 1. С. 47-59.

. Анিকেева Н.Ф. Эволюция некоторых метаморфических горных пород Кривого Рога // Мат-лы ВСЕГЕИ, 1955, вып. 4. С. 91-130.

Арсанова Г.И. Редкие щелочи в термальных водах вулканических областей / Новосибирск: Наука, 1974. 112 с.

. Архангельский А.Д. К вопросу о происхождении некоторых осадочных кремнистых пород СССР. – В кн.: Академику В.И.Вернадскому, ч. 2. М.: Изд-во АН СССР, 1936. С.

Архангельский А.Д., Копченова Е.В. К познанию химического состава железных руд СССР / М.-Л.: Объед. н.-т. изд. НКТП СССР, 1935. 68 с.

. Балашов Ю.А. Геохимия редкоземельных элементов / М.: Наука, 1976. 268 с.

. Балашов Ю.А., Горяинов П.М. Редкоземельные элементы в докембрийской железистой формации Приимандровского района // Геохимия, 1966. № 3. С. 312-322.

. Балашов Ю.А., Ронов А.Б., Мигдисов А.А., Туранская Н.В. Влияние климатических и фациальных условий на разделение РЗЭ в осадочном процессе // Геохимия, 1964, № 10. С.

. Баранов В.И., Ронов А.Б., Кунашева К.Г. К геохимии рассеянного тория и урана в глинах и карбонатных породах Русской платформы // Геохимия, 1956, № 3. С. 3-8.

. Баянова Т.Б., Егоров Д.Г. U-Pb возраст полосчатой железорудной формации Кольского полуострова // В кн.: Геология и полезные ископаемые северо-запада и центра. – Материалы X конф., посвященной памяти К.О.Кратца. Апатиты: 1999. С. 19-24.

. Белевцев Я.Н. Металлогения докембрийской геосинклинали Украинского щита // Известия АН СССР. Сер. Геол., 1964, № 1. С. 8-20

Белевцев Я.Н., Мельник Ю.П. Аккумуляционно-биогеохимическая модель образования

докембрийских железистых формаций. – В кн.: Минеральные месторождения (Межд. геол. конгр., XXV сессия. Докл. сов. геологов). М.: Наука, 1976. С. 67-79.

. Белевцев Я.Н., Скуридин С.А. История формирования пород криворожской серии. – В кн.: Геологическое строение и железные руды Криворожского бассейна. М.: Госгеолтехиздат, 1957. С.88-103.

. Белевцев Я.Н., Терещенко С.И. Термобарические условия формирования пород железорудной формации Украинского щита. – В кн.: Основные параметры природных процессов эндогенного рудообразования. Т. 1. Физико-химическая эволюция рудообразующих систем. Медно-никелевые, железорудные, молибденовые месторождения. Новосибирск: Наука, 1979. С. 166-187.

. Бельков И.В. Кианитовые сланцы свиты Кейв / М.-Л.: Наука, 1963. 322 с.

. Берг Л.С. О происхождении железных руд типа криворожских. – В кн.: Вопросы географии. Сб. 3. М.: 1947. С.47-60.

. Бергман И.А. О генезисе послыоного кварца докембрийских железистых формаций // Докл. АН СССР, 1986, Т 289, № 1. С. 173-176.

Бергман И.А. О применимости петрохимических методов к реконструкции осадочного докембрия // Литол. и полезн. ископ., 1987, № 6. С.110-123.

. Бергман И.А. Принципы и методы реконструкции первичной природы докембрийских железистых формаций в связи с проблемой их генезиса и прогнозом месторождений. – Автореф. докт. диссерт. М.: ВИМС, 1991. 40 с.

. Бергман И.А. Проблема генезиса докембрийских железистых формаций / Обзорная информация, вып. 1: Геология, методы поисков, разведки и оценки месторождений полезных ископаемых. М.: АОЗТ «Геоинформмарк», 1996. 48 с.

. Бергман И.А. Особенности химизма атмосферы и осадочного минералообразования на Земле в докембрии // Минеральное сырье, 1997, № 1. С. 34-49.

. Бергман И.А. Применение литий-магниевого критерия к железистой формации Криворожской серии с целью реконструкции природы ее рудного вещества // Мат-лы по геол. м-ний урана, редких и редкоземельных металлов, вып. 140. М.: ВИМС, 1999. С. 103-113.

Бергман И.А. Насколько достоверно выделение геологами минеральных парагенезисов, равновесных минеральных ассоциаций, метаморфических/ минеральных фаций // Отечественная геология, 2000, № 2. С. 71-76.

. Бергман И.А. Петрография и проблема генезиса железисто-кремнистых формаций докембрия. – В кн.: Петрография на рубеже XXI века, т. II (Мат-лы 2-го Всерос. петрогр. совещ., 2000 г.). Сыктывкар: Коми НЦ, Ин-т геологии, 2000. С.156-159.

. Бергман И.А. Еще раз о литий-магниевом отношении как критерии карбонатной природы

рудного вещества докембрийских железистых формаций // Отечественная геология, 2002, № 5-6. С. 55-61.

Бергман И.А. О природе углеродистого вещества в докембрийских железисто-кремнистых формациях в связи с проблемой их генезиса. – В кн.: Углерод: минералогия, геохимия и космохимия (Мат-лы Межд. конф., Сыктывкар, Респ. Коми, Россия, 2003 г.). Сыктывкар: Геопринт, 2003. С 184-186.

. Бергман И.А. Не противоречить требованиям логики познания (по поводу статьи Н.И.Литовченко «К проблеме происхождения железистых кварцитов») // Отечественная геология. 2004, № 2. С. 85-89.

Бергман И.А. К проблеме происхождения Au-U конгломератов Витватерсранда, ЮАР // Руды и металлы, 2004, № 6. С. 58-65.

. Бергман И.А. О значении свободного кремнезема в расшифровке природы докембрийских железисто-кремнистых формаций (ДЖКФ). – В кн. Кварц, кремнезем (Материалы Межд. семинара). Сыктывкар: Геопринт, 2004. С. 128-129.

. Бергман И.А. Литий-магниевое отношение как критерий карбонатной природы рудного вещества железисто-кремнистой формации Курской магнитной аномалии // Докл. РАН,

Бергман И.А. Петрография в свете реконструкции докембрийских железисто-кремнистых формаций методами элементной геохимии. – В кн.: Метаморфизм, космические, экспериментальные и общие проблемы петрологии. Мат-лы Междунар. (X Всероссийского) петрографического совещ. «Петрография XXI века», Апатиты: 2005 г.), т. 4. Апатиты: Кольск. НЦ, 2005. Т 4. С 53-55.

Бергман И.А. Эволюция осадкообразования в истории Земли // В кн.: Осадочные процессы: седиментогенез, литогенез, рудогенез (эволюция, типизация, диагностика, моделирование). Мат-лы 4-го Всерос. литол. совещ., 2006 г., т. 2. М.: ГЕОС, 2006. С. 236-

Бергман И.А. О критерии негидроксидной природы рудного вещества докембрийских железисто-кремнистых формаций // Отечественная геология, 2007, № 2. С.95-98.

. Бергман И.А. Могут ли признаки фракционирования изотопов сульфидной серы осадочно-метаморфических формаций раннего докембрия свидетельствовать о появлении свободного кислорода в атмосфере Земли? // Отечественная геология, 2008, № 1. С.61-68.

. Бергман И.А. Условия образования Au-U конгломератов раннего докембрия. – В кн.: Тезисы 2-го Междунар. симпозиума «Уран: ресурсы и производство». Москва: ФГУП ВИМС, 2008. С. 22.

. Бергман И.А. Участвовал ли вулканизм в образовании железисто-кремнистых формаций

раннего докембрия? // Мат-лы 5-го Всерос. литол. совещ., т. 1. Екатеринбург: ИГГУрО РАН, 2008. С. 58-60.

. Бергман И.А. Кварц и магнетит (гематит) в железисто-кремнистых формациях раннего докембрия – загадка Природы. – В кн.: Типы седиментогенеза и литогенеза и их эволюция в истории Земли. Мат-лы 5-го Всерос. литологич. совещ. 2008 г. Т. 1 / Екатеринбург: ИГГУрО РАН, 2008. 451 с.

. Бергман И.А. О применении изотопно-кислородного метода для реконструкции природы докембрийских железисто-кремнистых формаций // Руды и металлы, 2009, № 3. С. 69-75.

Бергман И.А. Геолого-генетическая классификация железных руд месторождений России // Разведка и охрана недр, 2009, № 4. С. 21-27.

. Бергман И.А. Нужна ли геологии парадигма П.М.Горяинова, Г.Ю.Иванюка // Отечественная геология, 2009, № 2. С. 82-91.

. Бергман И.А. Задачи и содержание номенклатуры пород железисто-кремнистых формаций раннего докембрия // Разведка и охрана недр, 2010, № 6. С. 11-16.

. Бергман И.А. Неодимовая изотопная модель и происхождение железистых кварцитов раннего докембрия // Региональная геология и металлогения, 2011, № 47. С. 82-87.

. Бергман И.А. Индикаторные возможности скандия в реконструкции природы рудного вещества железисто-кремнистой формации Кривого Рога (Криворожский железорудный район) // Разведка и охрана недр, 2012, № 1. С. 22-26.

. Бергман И.А. Железистые кварциты в Омолонском кристаллическом массиве (Северо-Восток России) // Региональная геология и металлогения, 2012, № 49. С. 107-112.

. Бергман И.А., Колесов Г.М. Редкоземельные элементы в моделях железисто-кремнистого рудогенеза раннего докембрия // Геохимия, 2011, № 4. С. 394-410.

. Бергман И.А., Колесов Г.М. Мышьяк, сурьма и висмут как индикаторы генезиса рудного вещества железистых кварцитов раннего докембрия // Геохимия, 2012, № 10. С. 1-19.

. Бергман И.А., Колесов Г.М., Воробьев А.С. К геохимии редкоземельных элементов в докембрийских железистых формациях в связи с проблемой их генезиса // Геохимия, 1985, № 6. С. 821-833.

Бергман И.А., Колесов Г.М., Воробьев В.С. О фациальной природе послыоного кварца докембрийских железистых формаций // Докл. АН СССР, 1987, Т. 296, № 6. С. 1424-1428.

53. Бергман И.А., Русинов В.Л. Железистые кварциты. – В кн.: Российск. геол. энцикл., Т. 1. М.-СПб.: ВСЕГЕИ, 2010. С. 544-546.

4. Бергман И.А., Савинова Е.Н. К геохимии фосфора и бора в породах Криворожской серии в связи с решением проблемы генезиса докембрийских железистых формаций // Геохимия, 1978, № 8. С. 1188-1197.

5. Бергман И.А., Савинова Е.Н. К геохимии фосфора и бора в породах железорудной Гимольской серии (Карелия) в связи с проблемой генезиса докембрийских железистых формаций // Геохимия, 1980, № 2. С. 247-260.
6. Бергман И.А., Соборнов О.П. К геохимии урана и тория в породах железорудной Гимольской серии (Карелия) // Геохимия, 1981, № 5. С. 729-746.
7. Бергман И.А., Соборнов О.П. Редкие элементы как индикаторы карбонатной природы рудного вещества докембрийских железистых формаций // Геохимия, 1987, № 2. С. 239-
8. Бергман И.А., Щербаков В.И., Гаврилова Л.К. Литий-магниевое отношение как критерий карбонатной природы рудного вещества докембрийских железистых формаций // Геохимия, 1980, № 1. С.53-70.
9. Беседин В.В. Генезис кварца железистых кварцитов Кривого Рога // Докл. АН СССР,
0. Бибилова Е.В. Древнейшие породы Омолонского массива. –/ Древнейшие гранитоиды СССР. Комплекс серых гнейсов. Л.: Наука, 1981. С. 137-146.
1. Бибилова Е.В. Древнейшие породы Земли: изотопная геохронология и геохимия изотопов // Мінералогічний ж., 2004. Т. 26, № 3. С. 13-20.
2. Бибилова Е.В., Бергман И.А., Грачева Т.В., Макаров В.А. Архейский возраст железорудных формаций Карелии. – В кн.: Геохронология и проблемы рудообразования. М.: Наука, 1977. С. 25-32.
3. Бибилова Е.В., Тугаринов А.И. Геохронология Беломорского блока. – В кн.: Очерки современной геохимии и аналитической химии / М.: Наука, 1972. С. 419-428.
4. Бибилова Е.В., Тугаринов А.И., Зыков С.И. О возрасте седиментации Криворожской толщи. – В кн.: Тр. XI сессии Комиссии по определению абсолютного возраста геологических формаций. М.-Л.: изд-во. АН СССР, 1963. С. 163-172.
5. Бибилова Е.В., Тугаринов А.И., Зыков С.И., Мельникова Г.Л. О возрасте Карельской формации //Геохимия, 1964, № 3. С. 754-757.
6. Бибилова Е.В., Грачева Т.В., Шемякин В.М., Шулешко И.К.. О возрасте эндербитов и ультраметаморфических гранитоидов Восточно-Финляндского антиклинорного поднятия. – В кн.: Тр. ХУШ сес. Комис. по опред. абс. возраста геол. формаций. М.-Л.: Наука, 1976. С. 136-139.
7. Бойко Т.Ф. Литий, рубидий, цезий. – В кн.: Металлы в осадочных толщах. Черные металлы. Цветные легкие металлы / М.: Наука, 1964. С. 392-421.
8. Борщевский Ю.А., Бергман И.А., Медведовская Н.И., Бельков Е.В., Казаченко И.В.

Изотопный состав железистых карбонатов Криворожской серии УЩ. – В кн.: IX Всес. симп. по стабильным изотопам в геохимии, т. 2 / М.: Изд-во. АН СССР, 1982. С. 419-423 и 559.

9. Будыко М.И., Ронов А.Б. Эволюция химического состава атмосферы в фанерозое // Геохимия, 1979, № 5. С. 643-653.

0. Бутузова Г.Ю. Гидротермально-осадочное рудообразование в рифтовой зоне Красного моря / М.: ГЕОС, 1998. 311 с.

1. Васютинский Н.А., Невойса Г.Г. Некоторые особенности распределения мышьяка в керченских железных рудах // Доклады АН СССР, 1961. Т 141, № 1. С. 197-200.

2. Векилова Ф.И. Геохимия кобальта / Баку: Изд-во, АН Аз. ССР, 1966. 188 с.

3. Виноградов А.П. Средние содержания химических элементов в главных типах изверженных горных пород Земной коры // Геохимия, 1962, № 7. С. 555-571.

4. Вишневская И.И., Трусова И.Ф. Геологическое строение Оленегорского железорудного месторождения (Кольский полуостров) // Изв. ВУЗов. Геология и разведка, 1982. № 1. С.

5. Вскрышные породы Костомукшского железорудного месторождения и пути их использования в народном хозяйстве / Петрозаводск: Карелия, 1983. 144 с

6. Вторушин А.В., Егорова Н.А. Вещественный состав и происхождение хромистых железных руд Серовского района. – В кн.: Тр. Свердл. горн. Института, вып 38. Геология и полезные ископаемые Урала. 1961. С. 67-93.

7. Галимов Э.М. Геохимия стабильных изотопов углерода / М.: Недра, 1968. 224 с.

8. Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л. Растворы, минеральные равновесия / М.: Мир, 1968. 368 с.

9. Гаррелс Р.М., Маккензи Ф. Эволюция осадочных пород / М.: Мир, 1974. 271 с.

0. Гельман М.Л., Титов В.А., Фадеев А.П. Омолонская железорудная провинция // Докл. АН СССР, 1974, Т 218. № 2. С. 419-422.

81. Гельман М.Л., Фадеев А.П. Черные металлы: железо. – В кн.: Геол. СССР, т. XXX (полезные ископаемые) / М.: Недра, 1983. С. 34-44.

. Геологическое строение и железные руды Криворожского бассейна / М.: Госгеолиздат, 1957. 280 с.

. Геология, гидрогеология и железные руды бассейна Курской магнитной аномалии. Т. 3. Железные руды / М.: Недра, 1969. 320 с.

. Геология и металлогения района Костомукшского железорудного месторождения. Петрозаводск: Карелия, 1981. 143 с.

. Геология криворожских железорудных месторождений. Т. 1 / Киев: изд-во АН УССР,

. Герлинг Э.К., Глебова-Кульбах Г.О., Лобач-Жученко С.В., Афанасьева Л.И., Васильева

С.Н. Новые данные по геохронологии докембрия Карелии. – В кн.: Абсолютный возраст докембрийских пород СССР / М.-Л.: Наука, 1965. С. 35-73.

. Гершойг Ю.Г. Оолітова структура магнетиту з Кривого Рога // Геол. ж. АН УРСР, 1936. Т. III, вып. 3-4. С. 179-183.

. Гершойг Ю.Г. Процессы образования железорудной формации и залежей богатых руд Криворожского бассейна // Изв. АН СССР. Сер. геол., 1957, № 10. С. 25-38.

. Гершойг Ю.Г. Генетическое истолкование особенностей текстурно-структурного рисунка Железистых роговиков и джеспилитов Криворожья // Геол. рудных м-ний, 1968. Т. 10, № 1. С. 90-101.

р Гинзбург И.И., Пономарев А.И. Адсорбция никеля и других металлов водными силикатами железа // Изв. АН СССР. Сер. геол., 1939, № 1. С. 85-93.

о Глаголев А.А. Метаморфизм докембрийских пород Курской магнитной аномалии / М.: Наука, 1966. 158 с.

г Глушкова Г.А., Кейльман Г.А. О генезисе железистых кварцитов Урала. – В кн.: Метасоматические железистые кварциты / Свердловск: изд-во ин-та геологии и геохимии ЮНЦ АН СССР, 1979. С. 24-33.

. Голубовская Е.В. Некоторые геохимические особенности железных руд Лисаковского месторождения // Литология и полезн. ископ., 2003, № 3. С. 324-330.

. Гольдшмидт В.М., Берман Г., Гауптман Г., Петерс К. К геохимии щелочных металлов. – В кн.: Гольдшмидт В.М. Сб. статей по геохимии редких элементов / М.-Л.: ГОНТИ, 1938. С. К

. Гольдшмидт В.М., Петерс К. К геохимии мышьяка. – В кн.: Гольдшмидт В.М. Сб. статей по геохимии редких элементов. М.-Л.: ГОНТИ, 1938. С. 206-215.

е Гольдшмидт В.М., Петерс К. К геохимии скандия. – В кн.: Гольдшмидт В.М. Сб. статей по геохимии редких элементов / М.-Л.: ГОНТИ, 1938. С. 53-72.

Гольдшмидт В.М., Петерс К. К геохимии бора 1, П.. – В кн.: Гольдшмидт В.М. Сб. статей по геохимии редких элементов / М.-Л.: ГОНТИ, 1938. С. 120-136.

г Гордеев В.В. Речной сток в океаны и черты его геохимии / М.: Наука, 1983. 160 с.

и Горяинов П.М. Геология и генезис железисто-кремнистых формаций Кольского полуострова. Л.: Наука, 1976. 148 с.

. Горяинов П.М., Балабонин Н.Л. Структурно-вещественные парагенезисы железных руд докембрия Кольского полуострова / Л.: Наука, 1988. 144 с.

о Гребенщикова В.И., Прокудина А.Ф. Соосаждение скандия, европия и лантана с

- гидроокисью железа. – В кн.: Редкоземельные элементы / М.: Изд-во АН СССР, 1963. С.
- . Григорьев В.М. Элементы-примеси в докембрийских железисто-кремнистых формациях и их генетическое значение. – В кн.: Железисто-кремнистые формации докембрия / М.: Наука, 1979. С. 15-19.
- . Грикурова Д.В., Тарутин О.А. Некоторые данные по минералогии джеспилитов горы Рукер (южная часть гор Принс-Чарльз, Восточная Антарктида). – В кн.: Тр. Советск. Антарктич. Эксп., т. 70: Десятилетие советск. антарктич. эксп. – сезонные исследования 1973/74 г. / Л.: Гидрометеиздат, 1980. С. 100-106.
- . Гросс Г.А. Условия образования основных типов докембрийских железистых формаций. – В кн.: Геология и генезис докембрийских железисто-кремнистых и марганцевых формаций Мира / Киев: Наукова думка, 1972. С. 8-14.
- . Гусельников В.Н. Генетические проблемы железорудных формаций КМА / М.: Наука, 1972. 228 с.
- Дмитриевский В.С. О первичном осадке и микроскладчатости железистых кварцитов Курской магнитной аномалии. – В кн.: Тр. Межвузовск. Научн. Совещ. по геол. и полезн. ископ. Центрально-черноземных областей / Воронеж: Изд-во ВГУ, 1957. С.319-332.
- Домарев В.С. Некоторые данные по петрографии и геологии Северного Криворожья // Мат-лы ВСЕГЕИ, 1955, вып. 4. С. 131-137.
- Дунин-Барковская Э.А. Геохимия и минералогия висмута (Чаткало-Кураминские горы) \ Ташкент: ФАН Узб. ССР, 1978. 272 с.
- Жданов В.В., Малкова Т.П. Железорудные месторождения зон региональной базификации / Л.: Недра, 1974. 199 с.
- Железорудная база России. Антоненко Л.К., Архипов Г.И., Бергман И.А. и др. / М.: ЗАО
- Железорудные формации докембрия КМА и их перспективная оценка на железные руды / М.: Недра, 1982. 228 с.
- Жиляков А.А., Топорков Д.Д., Узбеков М.Р. Геологическая характеристика Аятского месторождения. – В кн.: Оолитовые бурые железняки Кустанайской области и пути их использования / М.: СОПС АН СССР, 1956. С. 13-42.
- Жовинский Э.Я. Геохимия фтора в осадочных формациях юго-запада Восточно-Европейской платформы / Киев: Наукова думка, 1979. 200 с.
- Закруткин В.Е. Высокоуглеродистые формации раннего докембрия Европейской части СССР / Ростов-на-Дону: изд Ростовского ун-та. 1982.

Зеленов К.К. Вулканы как источник рудообразующих компонентов осадочных толщ / М.: Наука, 1972. 216 с.

З

Иванкин П.Ф., Назарова Н.И. Проблема углеродистого метасоматоза и рассеянной металлоносности осадочно-метаморфических пород // Сов. геол., 1984, № 2. С. 90-99.

Жадзитани К. Концентрация урана из разбавленных растворов. Реф. ж. Геология // М.: изд-во АН СССР, 1961, № 8. Реф. 8138.

Казаков А.В., Тихомирова М.М., Плотникова В.И. Система FeO-CO₂-H₂O и выводы о парагенезе сидеритов и фосфоритов // Тр. Ин-та геол. наук. Геол. серия (№ 64), 1957. Вып. 152. С. 59-71.

Калганов М.И. Малкинское железорудное месторождение и перспективы его промышленного освоения. – В кн.: Природные ресурсы Кабардинской АССР / М.: изд-во АН СССР, 1945. 467 с.

Калугин И.А. Метаморфизм вулканогенно-осадочных железных руд / Новосибирск: Наука, 1985. 149 с.

Кантор М.И. Исследования Керченских руд на мышьяк. – В кн.: Керченская металлургия, т. 1 / М.-Л.-Свердловск: Metallurgizdat, 1934. С.84-92.

Катченков С.М. Спектральный анализ горных пород / Л.: Недра, 1964. 272 с.

Клагиш Б.Д. О магнетито-карбонатных рудах в толще железистых кварцитов Курской магнитной аномалии (КМА) // Геол. рудн. м-ний, 1959, № 2. С. 81-93.

Козлов М.Т. Метасоматические железистые кварциты Кольского полуострова. – В кн.: Проблемы образования железистых пород докембрия / Киев: Наукова думка, 1969. С. 105-110.

Кольская сверхглубокая / М.: Недра, 1984. 491 с.

Коновалов Г.С., Иванова А.А., Колесников Т.Х. Рассеянные и редкие элементы, растворенные в воде и содержащиеся во взвешенных веществах главнейших рек СССР. – В кн.: Геохимия осадочных пород и руд / М.: Наука, 1968. С. 72-87.

Коржинский Д.С. Теоретические основы анализа парагенезисов минералов / М.: Наука, 1973. 288 с.

Корнилов Н.А. О замещении магнетита карбонатом в железистых кварцитах докембрия // Докл. АН СССР, 1969, Т 184, № 4. С. 939-942.

Коченов А.В., Расулова С.Д. Факторы, контролирующие распределение урана между водной фазой и донными осадками в различных природных условиях. – В кн.: Поиски урановых месторождений в условиях горной тайги / М.: Атомиздат, 1971. С. 12-22.

Н

И

326

К

е

- Крайнов С.Р., Волков Г.А., Петрова Н.Г. Геохимия сурьмы в углекислых водах Карпат (в связи с низкотемпературным рудообразованием) // Геохимия, 1979. № 10. С. 1488-1498.
- Краускопф К. Осадочные месторождения редких металлов. – В кн.: Проблемы рудных месторождений / М.: ИЛ, 1958. С. 375-425.
- Кременецкий А.А., Самодурова Л.К. Геохимия редких щелочных металлов в процессе регионального метаморфизма. Геохимия, 1979, № 10. С. 1467-1487.
- . Кронен Д. Подводные минеральные месторождения / М.: Мир, 1982. 392 с.
- Крылова Г.И., Малышев А.Г., Пестриков Н.И., Заднепровский Б.И. Литий в природных кварцах // Обзор, вып. 9 / М.:АОЗТ «Геоинформмарк», 1994. 50 с.
- Лазарев Ю.И. Структурная и метаморфическая петрология железистых кварцитов Костомукшского месторождения / Л.: Наука, 1971. 192 с.
- Латимер В.М. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах / М.: ИЛ, 1954. 397 с.
- Лизко Л.И. Геохимические особенности железистых кварцитов Криворожского железорудного бассейна и их использование для корреляции разрезов. Автореф. канд. диссерт. / М.: ВИМС, 1973. 28 с.
- Лисицын А.К. О некоторых геохимических особенностях бора в процессе образования известковых скарнов на Урале. – В кн.: Минеральное сырье, вып. 7 // М.: Госгеолтехиздат, 1971. С. 1-10.
- Луговая И.П. Кислородно-изотопная характеристика некоторых железорудных месторождений Украинского щита. – В кн.: Щербак Н.П., Бартницкий Е.Н., Луговая И.П. Изотопная геология Украины / Киев: Наукова думка, 1981. С. 192-243.
- . Макаров Е.С. Изоморфизм атомов в кристаллах / М.: Атомиздат, 1973. 288 с.
- . Маракушев А.А., Мишкин М.А., Тарарин И.А. Метаморфизм Тихоокеанского пояса / М.: Наука, 1971. 136 с.
- . Мельник Ю.П. Физико-химические условия образования докембрийских железистых кварцитов / Киев: Наукова думка, 1973. 288с.
- . Мельник Ю.П., Луговая И.П. О происхождении рудных минералов докембрийских железистых кварцитов по данным изучения изотопного состава кислорода // Геохимия, 1979, № 10. С. 1499-1504.
- . Мерзляков В.М., Терехов М.И., Лычагин П.П., Дылевский Е.Ф. Тектоника Омолонского массива // Геотектоника, 1982, № 1. С. 74-85.
- . Методические рекомендации по крупномасштабному и локальному прогнозированию основных геолого-промышленных типов месторождений железистых кварцитов / М.: ВИМС, 1993. 177 с.

. Мигдисов А.А., Богданов Ю.А., Лисицын А.П. Геохимия металлоносных осадков. – В кн.: Металлоносные осадки юго-восточной части Тихого океана / М.: Наука, 1979. С. 122-

. Михайлов Д.А. Метасоматическое происхождение железистых кварцитов докембрия / Л.: Наука, 1983. 167 с.

. Момджи Г.С., Архипенкова А.Я., Козлов В.Ф., Павлов В.А. Платформенная магномангнетитовая формация (на примере Ангарской железорудной провинции) / М.: Недра, 1976. 204 с.

. Морачевский Ю.В., Зайцев В.Н. Соосаждение малых количеств элементов с гидроокисями металлов. IV – Соосаждение европия с гидроокисью железа и алюминия. – В кн.: Вопросы химии. Уч. Зап. ЛГУ. Сер. ХН, 1959, № 272. Вып. 18. С. 134- 137.

. Морачевский Ю.В., Новиков А.И. Соосаждение малых количеств некоторых элементов с гидроокисями металлов. II – Соосаждение малых количеств редкоземельных элементов с гидроокисями железа, титана, алюминия и бериллия. – В кн.: Вопросы химии. Уч. Зап. ЛГУ. Сер. ХН, 1959, № 272. Вып.18. С. 123-128.

. Мун А.И., Родионова М.А., Луконина З.И. Влияние кислотности раствора на соосаждение борат-ионов с гидроокисями металлов. – В кн.: Тр. Ин-та химич. Наук Каз. ССР, 1973, № 36. С. 70-75.

. Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин / М.: Атомиздат, 1971. 240 с.

у Негруца В.З., Богданов Ю.Б., Негруца Т.Ф. Межведомственное региональное стратиграфическое совещание по докембрию советской части Балтийского щита // Советск. геол., 1983, № 11. С. 122-124.

к Нечеухин В.М., Панков Ю.Д. Формации метасоматических железистых кварцитов. – В кн.: Метасоматические железистые кварциты / Свердловск: изд-во Института геол. и геохим. УНЦ АН СССР, 1979. С. 4-10.

и Николаев А.В., Рябинин А.И. К вопросу выделения бора из морской воды // Докл. АН СССР, 1972, Т 207, № 1. С. 143-151.

Т Новгородова М.И. Неупорядоченное углеродистое вещество как продукт процессов углеродизации – нового типа гидротермально-метасоматических преобразований пород в рудных районах // Тез. докл. II Всес. совещ. по геохимии углерода / М.: Наука, 1968. С.

И Новиков А.И. Соосаждение некоторых анионов с гидроокисями металлов // Изв. ВУЗов СССР. Химия и химическая технология. 1960, Т 3, № 2. С. 239-244.

- . Новиков А.И., Гордеева Л.Н. Соосаждение тория с гидроокисью железа в растворе нитрата аммония // Докл. АН Таджикской ССР. 1967, Т X, № 12. С.30-33.
- . Новиков А.И., Гордеева Л.Н. Соосаждение тория с гидроокисью железа в растворе гидрокарбоната аммония // Докл. АН Таджикской ССР, 1968, Т XI, № 1. С.37-40.
- . Новиков А.И., Гордеева Л.Н. Соосаждение тория с гидратированными окислами железа (Ш), циркония и марганца (IV) // Журнал Радиохимия, 1971, Т.13, вып. 6. С. 793-797.
- . Новиков А.И., Хамидов Б.О. Соосаждение кобальта (III) с гидроокисью железа в растворах нитратов калия и аммония // Докл. АН Таджикской ССР, 1967, Т X, № 5. С.29-31.
- . Панков Ю.Д. Проблема генезиса железистых кварцитов // Геол. рудн. м-ний, 1984, Т 24, № 4. С. 54-64.
- . Панков Ю.Д. Формации метасоматических железистых кварцитов / М.: Наука, 1984. 201 с.
- . Панков Ю.Д., Барабашкина Г.М. Закономерности формирования и размещения месторождений магнетитовых руд Тараташского мигматитового комплекса. – В кн.: Метасоматические железистые кварциты / Свердловск: изд-во Института геол. и геохим. УНЦ АН СССР, 1979. С. 34-44.
- . Петров Б.В., Макрыгина В.А. Геохимия регионального метаморфизма и ультраметаморфизма / Новосибирск: Наука, 1975. 343 с.
- . Пирогов Б.И., Викреманте В.Ш. Особенности строения магнетита и гематита железистых кварцитов докембрия // Зап. Всес. минер. об-ва, 1982, Ч. III, вып. 1. С. 93-98.
- . Плаксенко Н.А. О некоторых особенностях строения толщи метаморфических пород докембрия КМА, причинах возникновения и их стратиграфическом значении // Изв. АН СССР. Сер. геол., 1959, № 3. С. 60-80.
- . Плаксенко Н.А. Главнейшие закономерности железорудного осадконакопления в докембрии (на примере Курской магнитной аномалии) / Воронеж: Изд-во ВГУ, 1966. 264 с.
- . Пушкарев В.В. Сорбция радиоактивных изотопов гидроокисью железа // ЖНХ, 1956, вып. 1, № 1. С. 170-179.
- . Пушкарев В.В., Багрецов В.Ф. Влияние времени созревания гидроокиси железа на адсорбцию радиоактивных изотопов // Коллоидный журнал, 1962, Т 24, № 2. С. 238-240.
- . Реми.Г. Курс неорганической химии. Т. 2 / М.: Мир, 1966. 836 с.
- Родионова М.А., Косенко Г.П. Соосаждение борат-ионов с гидроокисями амфотерных металлов. – В кн.: Мат-лы 2-ой научн. конф. молодых ученых АН Каз. ССР / Алма-Ата, 1970. С. 246-247.
- Родионова М.А., Луконина Э.Н., Мун А.И., Косенко Г.П. Влияние некоторых катионов на

соосаждение бора с гидроокисями железа и алюминия // Изв. АН Каз. ССР. Сер. химич.,

. Ронов А.Б., Балашов Ю.А., Мигдисов А.А. Геохимия РЗЭ в осадочном цикле // Геохимия,

. Ронов А.Б., Гирич Ю.П., Ермишкина А.И., Мигдисов А.А., Казаков Г.А., Марковникова М.Б. Геохимия фтора в осадочном цикле // Геохимия, 1974, № 11. С. 1587-1612.

Ронов А.Б., Корзина Г.А. Фосфор в осадочных породах // Геохимия, 1960, № 8. С. 667-687.

Ронов А.Б., Мигдисов А.А., Воскресенская Н.Т., Корзина Г.А. Геохимия лития в осадочном цикле // Геохимия, 1970, № 2. С. 131-161.

. Рундквист Д.В., Ткачев А.В., Черкасов С.В., и др. Крупные и суперкрупные месторождения рудных полезных ископаемых. Т. 1. Глобальные закономерности размещения / М.: ИГЕМ РАН, 2006. 390 с.

. Савинова Е.Н., Карякин А.В., Андреева Т.П. Определение легколетучих анионов – фосфора, серы, фтора, а также бериллия и бора в лунном реголите методом эмиссионного спектрального анализа. – В кн.: Лунный грунт из Моря Изобилия / М.: Наука, 1974. С. 344-

Сауков А.А. Эволюция факторов миграции элементов в геологической истории // Изв. АН СССР. Сер. геол., 1961, № 5. С. 3-16.

. Сауков А.А. Геохимия / М.: Наука, 1966. 488 с.

. Сахама Т.Г. Рассеянные элементы в породах южной финской Лапландии. – В кн.: Редкие элементы в изверженных горных породах и минералах / М.: ИЛ, 1952. С. 228-294.

. Свойства неорганических соединений. Справочник / Л.: Химия, 1983. 390 с.

. Севастьянов В.Ф. Перераспределение мышьяка при образовании железо-марганцевых конкреций в отложениях Черного моря // Докл. АН СССР, 1967, Т 176, № 1. С. 191-193.

. Севастьянов В.Ф., Волков И.И. Химический состав железо-марганцевых конкреций Черного моря // Докл. АН СССР, 1966, Т 166, № 3. С. 701-704.

. Семенов Н.П. Парагенетический анализ и систематика метаморфических пород / Киев: изд-во АН УССР, 1954. 60 с.

. Семенов Н.П. Метаморфизм подвижных зон / Киев: Наукова думка, 1966. 299 с.

. Семенов Н.П. Железисто-кремнистые формации Украинского щита. – В кн.: Геология и генезис докембрийских железисто-кремнистых и марганцевых формаций Мира / Киев: Наукова думка, 1972. С. 138-147.

. Семенов Н.П., Половко Н.И., Грицков Я.М., Доброхотов М.Н., Макухина А.А., Ладиева В.Д., Жуков Г.В., Настенко А.А. Геология железисто-кремнистых формаций Украинского щита / Киев: изд-во АН УССР, 1959. 688 с.

- . Семенов Н.П., Половко Н.И., Жуков Г.В., Ладиева В.Д., Макухина А.А. Петрография железисто-кремнистых формаций Украинской ССР / Киев: изд-во АН УССР, 1956. 535 с.
- . Семихатов М.А., Раабен М.Е., Сергеев В.Н., Вейс А.Ф., Артемова О.В. Биотические события и положительная изотопная аномалия карбонатного углерода 2.3-2.06 млрд. лет назад // Стратиграфия. Геологическая корреляция, 1999, Т. 7, № 5. С. 3-27.
- . Сергеев С.А., Левченков О.А., Арестова Н.А. и др. Возрастные границы формирования железорудных толщ Костомукшской структуры (Карелия). – В кн.: Изотопное датирование эндогенных рудных формаций (тезисы докладов Всес. совещания) / Киев: Наукова думка, 1990. С. 72-73.
- . Сиикава М. Месторождения лимонита вулканического происхождения в Японии. – В кн.: Вулканизм и рудообразование / М.: Мир, 1973. С. 242-246.
- . Симаков В.Н. Сообщение 1: О взаимодействии золь гидрата окиси железа, гидрата окиси алюминия, кремнекислоты и перекиси марганца. – В кн.: Сообщения Отдела почвоведения, вып. № 3 (Новая серия) / Л.: изд-во Отдела почвоведения, ГИОА, 1928. С. 28-61.
- .
- . Соборнов О.П., Поляков А.И. Содержание естественных радиоэлементов в международных и отечественных стандартах горных пород // Геохимия, 1975, № 2. С. 307-312.
- о Соколов Г.А. Закономерности размещения железорудных месторождений на территории БССР. – В кн.: Закономерности размещения полезных ископаемых. Т. VIII. Современные проблемы металлогении / М.: Наука, 1967. С. 79-94.
- р Солодов Н.А., Балашов Л.С., Кременецкий А.А. Геохимия лития, рубидия и цезия / М.: Недра, 1980. 234 с.
- о Соломин Г.А., Гончарова Т.С. Роль гидроокисей в самоочищении природных вод от ионов тяжелых металлов // Тр. Гидрохимич. ин-та (Новочеркасск): Гидрохимические мат-лы,
- О Старик И.Е., Старик Ф.Е., Аполлонова А.И. Адсорбция микроколичеств урана гидроокисью железа и десорбция его карбонатным методом // ЖНХ, 1958, Т. 3, вып. 1. С. 11-15.
- П
- . Страхов Н.М. Железорудные фации и их аналоги в истории Земли / М.: изд-во АН СССР, 1947. 268 с.
- У Страхов Н.М. Основы теории литогенеза. Т. 2 / М.: изд-во АН СССР, 1962. 575 с.
- р Страхов Н.М. Актуализм. – В кн.: Геологический словарь. Т. 1 / М.: Недра, 1973. С. 30-31.
- н Страхов Н.М., Залманзон Э.С., Глаголева М.А. Очерки геохимии верхнепалеозойских отложений гумидного типа / М.: изд-во АН СССР, 1959. 224 с.

- . Стульчиков В.А., Жовинский Э.Я., Иловайская С.В. Распределение фтора в докембрийских осадочно-вулканогенных формациях Верховцевской синклинали // Докл. АН УССР, 1983. Сер. Б, № 8. С. 28-30.
- . Сурков Ю.А., Соборнов О.П. Низкофоновый гамма-спектрометр // Атомная энергия,
- . Тананаев Н.А., Медведева Г.А., Мурашова В.И., и др. Качественный химический дробный анализ. Ч. 1-III / Свердловск: изд-во УПИ, 1963-1966. 249 с.
- . Танатар И.И. Новейшие взгляды на происхождение полосчатых железистых кварцитов в связи с вопросом происхождения этих пород в Криворожском бассейне // Инженерный работник, 1926. № 1. С. 20-45.
- . Танатар И.И. Генезис железистых кварцитов и руд Кривого Рога и Старого Оскола (в районе Курских магнитных аномалий). – В кн.: Тр. конф. по генезису руд железа, алюминия и марганца / М.: изд-во АН СССР, 1937. С. 131-137.
- . Тимофеева З.В. Некоторые черты литологии и геохимии железистых пород и руд плато Бечасын (Сев. Кавказ) // Литология и полезн. ископ., 1966, № 1. С. 38-48.
- Тимофеева З.В., Балашов Ю.А. Распределение редкоземельных элементов в оолитовых железных рудах Северного Кавказа // Литология и полезн. ископ., 1972. № 3. С. 128-135.
- .
- . Томсон И.Н., Полякова О.П., Полохов В.П., Митюшкин Н.Т. Металлогеническое значение углеродистого метасоматоза // Изв. АН СССР. Сер. геол., 1989. № 8. С. 78-88.
- и Топорков Д.Д. О промышленном использовании верхнемеловых оолитовых бурых железняков восточного склона Урала // Разведка недр, 1946, № 6. С. 4-12.
- лТочилин М.С. Происхождение железистых кварцитов / М.: Госгеолтехиздат, 1963. 168 с.
- я Точилин М.С., Горяинов П.М. Геология и генезис железных руд Приимандровского района Кольского полуострова / М.-Л.: Наука, 1964. 104 с.
- о Трусова И.Ф. Магнезиальные скарны и магнетитсодержащие метасоматиты северо-западной части Кольского полуострова // Изв. ВУЗов. Геология и разведка, 1975. № 2. С.
- АТрусова И.Ф. Геология и петрология магнезиальных скарнов и магнетитсодержащих метасоматитов Заимандровской железорудной зоны // Изв. ВУЗов. Геология и разведка,
- А
- . Трусова И.Ф. Магнезиальные скарны и магнетитсодержащие метасоматиты Заимандровской железорудной зоны // Изв. ВУЗов. Геология и разведка, 1980, № 10. С. 53-66.
- СТрусова И.Ф. Гранитизация и генезис Комсомольского железорудного месторождения // Изв. ВУЗов. Геология и разведка, 1982, № 5. С. 23-45.

- . Трусова И.Ф. Стратиграфия и геология Костомукшского железорудного месторождения (Северная Карелия) // Изв. ВУЗов. Геология и разведка, 1985, № 8. С. 3-11.
- . Трусова И.Ф. Петрология и генезис магнетитсодержащих метасоматитов Костомукшского железорудного месторождения (Северная Карелия) // Изв. ВУЗов. Геология и разведка,
- . Тугаринов А.И., Балашов Ю.А., Гаврилова Л.К. Распределение редкоземельных элементов в Криворожской серии нижнего протерозоя // Геохимия, 1979, № 1. С. 28-34.
- . Тугаринов А.И., Бергман И.А., Гаврилова Л.К. Фациальная природа железистой формации Кривого Рога. – В кн.: Геология и генезис докембрийских железисто-кремнистых и марганцевых формаций Мира / Киев: Наукова думка, 1972. С. 27-32.
- .
- . Тугаринов А.И., Зыков С.И., Бибикова Е.В. О возрасте пород Криворожской серии. – В Ён.: Тр. X сессии Комисс. по опред. абс. возраста геологических формаций. М.-Л.: изд-во АН СССР, 1962. С. 78-85.
- г Тугаринов А.И., Зыков С.И., Карпенко С.Ф. Об абсолютном возрасте Саксаганских алагиогранитов в Криворожье // Геохимия, 1965, № 2. С. 245-249.
- руран в древних конгломератах / М.: Госатомиздат, 1963. 188 с.
- и Федоров Б.М. О зависимости содержания мышьяка и фосфора в железных рудах от условий их образования // Разведка недр, 1947, № 4. С. 5-14.
- о Федорченко В.С. До питання про «оолітову» структуру магнетиту в залізистих породах Кривого Рогу // Геол. журнал, 1962. Т 22, вып. 5. С. 94-99.
- . Фонарев В.И. Минеральные равновесия железистых формаций докембрия / М.: Наука, 1987. 296 с.
- . Фор Г. Основы изотопной геологии / М.: Мир, 1989. 592 с.
- ИФормозова Л.Н. Железные руды Северного Приаралья / М.: изд-во АН СССР, 1959. 447 с.
- . Хаин В.Е. Основные этапы тектонического развития Земли и их отражение в минерагенезе // Геол. рудн. м-ний, 2000, № 5. С.403-408.
- . Хардер Г. Геохимия бора / М.: Недра, 1965. 136 с.
- БХолодов В.Н. Ванадий / М.: Наука, 1968. 248 с.
- и Чаро-Токкинская кремнисто-железородная формация (В.А.Кузнецов – отв. ред.) / Новокузнецк: Наука (Сиб. Отделение), 1984. 161 с.
- и Чернов В.М., Инина К.А., Горьковец В.Я., Раевская М.Б. Вулканогенные железисто-кремнистые формации Карелии / Петрозаводск: Карелия, 1970. 286 с.
- о Шарапов В.Н., Васильева А.И., Григорьева Т.Н., и др. Железо-кремниевые отложения одного из вулканов поднятия Маркус // Докл. АН СССР, 1983, Т 268, № 1. С. 211-213.

№ 4. С. 3-37.

. Шнюков Е.Ф. Мышьяк в киммерийских железных рудах Азово-Черноморской рудной провинции // *Геохимия*, 1963, № 1. С. 79-87.

. Щеглова Т.П. Микроэлементы в железистых кварцитах Кольского полуострова // *Геол. рудн. м-ний*, 1976, Т 18, №4. С. 42-54.

. Щербина В.В. Химия процессов минералообразования в осадочных породах. – В кн.: *Вопросы минералогии осадочных образований*. Кн. 3-4 / Львов: изд-во Львовск. ун-та, 1956. С. 27-38.

. Юрк Ю.Ю., Шнюков Е.Ф. Рудные минералы Криворожской железорудной полосы / Киев: Изд-во АН УССР, 1958. 103 с.

. Ященко М.П., Горохов И.М., Лобач-Жученко С.В. Возраст древних пород Южной Карелии // *Геохимия*, 1963, № 9. С. 813-819.

249. Adams J.A.S., Osmond J.K., Rogers J.J. The geochemistry of thorium and uranium // *In: Physics and Chemistry of the Earth*. 1959. V 3. P. 298-348.

250. Alibert Ch., McCulloch M.T. Rare-earth element and neodymium isotopic compositions of the banded iron-formations and associated shales from Hammersley, Western Australia // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 1993. V 57. P. 187-204.

251. Anderson P.J. On the ion adsorption properties of synthetic magnetite // *Proc. Second. Intern. Congr. of Surface Activity*. 1957. V 3. P. 67-80.

252. Appel P.W.U. On the Early Archean Isua iron-formation, West Greenland // *Precamb. Res.* 1980. V 11. N 1. P. 73-87.

253. Appel P.W.U. Rare earth elements in the Early Archaean Isua iron-formation, West Greenland // *Precamb. Res.* 1983. V 20. N 2-4. P. 243-258.

254. Arora M., Govil P.K., Charan S.N., a.o. Geochemistry and origin of Archean banded iron-formation from the Bababudan schist belt, India // *Econ. Geol.* 1995. V 90. P. 2040-2057.

255. Barrett T.J., Fralick P.W., Jarvis I. Rare-earth-element geochemistry of some Archean iron formations north of Lake Superior, Ontario // *Canad. J. of Earth Sci.* 1988. V 25. P. 570-580.

256. Belevtsev Ya.N., Belevtsev R.Ya., Siroshtan R.I. The Krivoy Rog basin // *In: Iron-formations: Facts and Problems. Developments in Precamb. geol.* (Ed. By Trendall A.F. and Morris R.C.). Amsterdam a.o.: Elsevier, 1983. V 6. Ch. 5. P. 211-251

257. Becker R.H., Clayton R.N. Oxygen isotope study of a Precambrian banded iron formation, Hamersley Range, Western Australia // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 1976. V 40. P. 1153.

258. Berner R.A. Phosphate removal from sea water by adsorption on volcanogenic ferric oxides // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1973. V 18. N 1. P. 77-86.

259. Bignell R.D. The geochemistry of metalliferous brine precipitates and other sediments from the Red Sea // Unpublished Ph.D. thesis. London: University of London, 1975. (на эту работу ссылается Д.Кронен, 1982, с. 11)
260. Bogoch R., Eldad H., Nathan Y. Scandium-bearing carbonates of the Tarr albitite complex, southeast Sinai // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 1984. V 48. N 4. P. 885-887.
261. Bonatti E., Kolla V., Moore W.S., Stern C. Metallogenesis in marginal basins: Fe-rich basal deposits from the Philippine sea // *Marine Geol.* 1979. V 32. N ½. P. 21-37.
262. Bonatti E., Kraemer T., Rydell H. Classification and genesis of submarine iron-manganese deposits // In: D.R.Horn (Ed). *Ferromanganese deposits on the Ocean Floor*. Washington, D.C.: National Sci. Foundation. IDOE Publ. 1972. P. 149-166.
263. Bonnot-Courtois C. Distributions des terres rares dans les depots hydrothermaux de la zone FAMOUS et des Galapagos – comparaison avec les sediments metalliferes // *Marine Geol.* 1981. V 39. N 1. P. 1-14.
264. Boyle R.W., Jonasson X.R. The geochemistry of antimony and its use as an indicator element in geochemical prospecting // *J. of Geochemical Exploration*. 1984. V 20. P. 223-302.
265. Breeuwsma A., Lyklema J. Physical and chemical adsorption of ions in the electrical double layer on hematite (α -Fe₂O₃) // *J/ Colloid Interface Sci.* 1973. V 43. N 2. P. 437-448.
266. Bruland K.W. Trace elements in sea-water // *Chemical Oceanography* (Eds. Riley J.F., Chester R). London a.o.: Acad.Press. 1983. V 8. P. 157-220.
267. Bülow B.Fr., von, Otto K. Der Arsengehalt von Wasser, Grund und Umgebung des Roten Sees, sowie der Werra und einiger ihren Zuflüsse nahe Witzenhausen // *Arch. f. Hydrobiol.* 1931. Bd 22. S. 129.
268. Burton J.D. Some problems concerning the marine geochemistry of vanadium // *Nature*, London. 1966. V 212. N 5066. P. 976-978.
269. Calvert S.E., Price N.B. Composition of manganese nodules and manganese carbonates from Loch Fyne, Scotland // *Contrib. Miner. and Petrol.* 1970. V 29. N 3. P. 215-233.
270. Calvert S.E., Price N.B. Geochemical variation in ferromanganese nodules and associated sediments from the Pacific ocean // *Marine Chem.* 1977. V 5. N 1. P. 43-74
271. Clayton R.N., Epstein S. The use of oxygen isotopes in high-temperature geological thermometry // *J. Geol.* 1961. V 69. P. 447.
272. Corrlis J.B., Lyle M., Dymond J., Crane K. The chemistry of hydrothermal mounds near the Galapagos rift // *Earth and Planet.Sci. Lett.* 1978. V 40. N 1. P. 12-24.
273. Crecelius E.A., Bothner M.N., Carpenter R. Geochemistries of arsenic, antimony, mercury and related elements in sediments of Puget Sound // *Environ. Sci. Technol.* 1975. V 9. P. 325-383.

274. Cronan D.S. Manganese nodules and other ferromanganese oxide deposits // In: J.P.Riley and R. Chester). 1976. V 5. P. 217-263.
275. Cronan D.S., Thomas R.L. Geochemistry of ferromanganese oxide concentrations and associated deposits in Lake Ontario // Geol. Soc. Am. Bull. 1972. V 83. P. 1493-1502.
276. Danielson A., Möller P., Dulsky P. The europium anomalies in banded iron formations and the thermal history of the oceanic crust // Chemical Geol. 1992. V 97. N ½. P. 89-100.
277. Dean W.E. Fe-Mn oxidate crusts in Oneida Lake, New York // Proc Conf. Great Lakes Res. 1970. V 13. P. 217-226.
278. Deans T. Vanadium in iron ores consumed by the British iron and steel industry // Bull. Imperial Inst. 1948. V 46. N 1.
279. De Paolo D.J., Wasserburg G.J. Nd isotopic variations and petrogenetic models // Geophys. Res. Letters. 1976. V 3. P. 249-252.
280. Derry L.A., Jacobsen S.B. The chemical evolution of Precambrian sea water. Evidence from REEs in banded iron formations // Geochim. et Cosmochim Acta. 1990. V 54. P. 2965-2977.
281. Dolezel P., Schroll E. Beitrag zur Geochemie der Siderite in den Ostalpen // Verh. Geol. Bundesanstalt. 1979. Bd. 3. S. 293-299.
282. Dutrow B.H., Holdaway M., Hinton R.W. Lithium staurolite and its significance // Contrib. to Mineral. and Petrol. 1986. V 94. N 4. P. 496-506.
283. Duval J.E., Kurbatov M.N. The adsorption of cobalt and barium ions by hydrous ferric oxide at equilibrium // The J. of Physical Chem. 1952. V 56. N 8. P. 982-984.
284. Eade K.E., Fahrig W.F. Regional, lithological and temporal variation in the abundances of some trace elements in the Canadian Shield // Geol. Surv. Canada Pap. 72-46. 1973.
285. Edgington D., Callender E. Minor-element geochemistry of Lake Michigan ferromanganese nodules // Earth Planet. Sci. Lett. 1970. V 8. P. 97-100.
286. Edmond J.M., Measures C., McDuff R.E., a.o. Ridge crest hydrothermal activity and the balances of the major and minor elements in the ocean: The Galapagos data // Earth and Planet. Sci. Lett. 1979. V 46. N 1. P. 1-18.
287. Eskilsson X., Jagner D., Westerlund S. Bismuth (III) levels in the North Atlantic // Marine Chem. 1983. V 12. N 1. P. 87-89.
288. Forbes E.A., Posner A.M., Quirk J.P. The specific adsorption of inorganic Hg (II) species and Co (III) complex ions on goethite // J. of Colloid and Interface Sci. 1974. V 49. N 3. P. 403-409.
289. Forbes E.A., Posner A.M., Quirk J.P. The specific adsorption of divalent Cd, Co, Cu, Pb, and Zn on goethite // The J. of Soil Sci. 1976. V 27. N 2. P. 154-166.

290. Friedrich G., Schmits-Wiechowski A. Mineralogy and chemistry of a ferromanganese crust from a deep-sea hill, Central Pacific, «Valdivia» cruise VA 13/2 // *Marine Geol.* 1980. V 37. N ½. P. 71-90.
291. Fryer B.J. Rare earth evidence in iron-formations for changing Precambrian oxidation states // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1977. V 41. N 3. P. 361-367.
292. Fryer B.J. Rare earth elements in iron-formation // In: *Iron Formation: Facts and Problems.* (A.F.Trendall and R.C.Morris, editors). Ch. 8. Part B. Amsterdam...Tokio: Elsevier, 1983. P. 345-358.
293. Fujinaga T., Koyama M., Isutsu R., a.o. Coprecipitation of arsenic (V), (III) and antimony (III) on iron (III) and aluminium hydroxides // *J. Nippon Kagaku Kaishi.* 1974. N 8. P. 1489-1493.
294. Geier F. Some aspects of phosphorus in Precambrian sedimentation // *Arkiv für Mineralogi och Geologi.* 1962. Bd. 3. H. 2. N 9. S. 165-186.
295. Goldberg E.D., Koide M., Schmitt R.A., Smith R.N. Rare-earth distributions in the marine environment // *Geophys. Res.* 1963. V 68. N 14. P. 4209-4217.
296. Goldschmidt V.M. *Geochemistry.* Oxford: Clarendon Press, 1954. 730 p.
297. Goodell H.G., Meylan M.A., Grant D. *Antarctic Oceanology* (J.L.Reid, ed.). Amer. Geophys. Union, Baltimore. 1971. V 1. P. 27-92.
298. Goodwin A.M. Facies relations in the Gunflint iron formation // *Econ. Geol.* 1956. V 51. P. 565-595.
299. Goodwin A.M. Genetic aspects of Michipicoten iron formation // *Trans. Can. Inst. Min. Metall.* 1961. V 64. P. 32-36.
300. Goodwin A.M. Structure, stratigraphy, and origin of iron formations, Michipicoten area, Algoma District, Ontario, Canada // *Geol. Soc. Amer. Bull.* 1962. V 73. P. 561-586.
301. Gorham E., Swaine D.J. The influence of oxidizing and reducing conditions upon the distribution of some elements in lake sediments // *Limnol. Oceanogr.* 1965. V 10. P. 268-279.
302. Graf J.L., Jr. Rare earth elements as hydrothermal tracers during the formation of massive sulfide deposits in volcanic rocks // *Econ. Geol.* 1977. V 72. N 4. P. 527-548.
303. Graf J. L., Jr. Rare earth elements, iron formations and sea water // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1978. V 42. P. 1845-1850.
304. Grandstaff D.E. Origin of uraniferous conglomerates at Eliot Lake, Canada and Witwatersrand, South Africa: Implications for oxygen in the Precambrian atmosphere // *Precamb. Res.* 1980. V 13. N 1. P. 1-26.
305. Grimme H., Von. Die adsorption von Mn, Co, Cu und Zn durch Goethite aus verdünnten Lösungen // *Z. für Pflanzenernährung und Bodenkunde.* 1968. Bd. 121. H/ 1. S. 58-65.

306. Gross G.A. Primary features in cherty iron-formation // *Sed. Geol.* 1972. V 7. P. 241-261.

307. Gross G.A. A classification of iron formation based on depositional environments // *Canad. Mineral.* 1980. V 18. P. 215-222.

308. Gross G.A., McLeod C.R. A preliminary assessment of the chemical composition of iron formations in Canada // *Canad. Mineral.* 1980. V 18. P. 223-229.

309. Gulens J., Champ D.R., Jackson R.E. Influence of redox environments on the mobility of arsenic in ground water // In: Jenne E.A. (Ed.) *Chemical Modelling in Aqueous Systems*. 1979. P. 81-95. / *Am. Chem. Soc. Symp. Ser. 93. Canad. Mineral.* 1980. V 18. N 2. P. 223-229.

310. Hallimond A.F. Iron ores – Bedded ores of England and Wales – Petrography and Chemistry // *Great Britain Geol. Survey Mem., Spec. Repts. Mineral Resources*. 1925. V. 29. 139 p.

311. Hanchar J.M., Miller C.F. Zircon zonation pattern as revealed by cathodoluminescence and back-scattered electron images: implications for interpretation of complex crustal histories // *Chem. Geol.* 1993. V. 110. Pp. 1-13.

312. Haskin L.A., Haskin M.A., Frey F.A., Wildeman T.N. Relative and absolute terrestrial abundances of the rare earth // In: *Origin and Distribution of the Elements*. Oxford a.o.: Pergamon Press. 1968. P. 889-912.

313. Haskin L.A., Wildeman T.R., Frey F.A., a.o. Rare earth in sediments // *J. Geophys. Res.* 1966. V 71. P. 6091-6195.

314. Hastler A. Über dem Borgehalt von Böden und Gestainen // *Landwirtsch. Jahrb.d. Schweiz* 56. 1942. S. 486-498.

315. Heide F., Von, Moenke H. Zur Geochemie des Arsens // *Chemie der Erde*. 1955. Bd. XVII. H. 3. S. 182-186.

316. Heinrich E. Wm. *Mineralogy and Geology of radioactive raw materials*. New York a.o.: McGraw-Hill book company, 1958. 605 p.

317. Hewett D.F., Fleischer M., Conklin N. Deposits of the manganese oxides // *Econ. Geol.* 1963. V 58. P. 1-51.

318. Hillebrand W.F. Distribution and quantitative occurrence of vanadium and molybdenum in rocks of the United States // *U.S. Geol. Survey Bull.* 1900. V 167. P. 49-55.

319. Hingston F.J., Posner A.M., Quirk J.P. Anion adsorption by goethite and gibbsite XX. Desorption of anions from hydrous oxide surfaces // *J. Soil.* 1974. V 25. N 1. P. 16-26.

320. Høgdahl O.T. Distribution of the rare-earth elements in sea water // *Central Inst. for Ind. Res. Oslo. NATO Research Grant 203. Semiannual Progr, Rept. 4.* 1967.

321. Holland H.D., Kulp X.L. The transport and deposition of uranium, ionium and radium in rivers, oceans and ocean-sediments // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1954. V 5. N 5. P. 197-213.

322. Horstman E.L. The distribution of Li, Rb and Cs in igneous and sedimentary rocks // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 1957. V 12. N 1-2. P. 1-28.
323. Huang P.M., Oscarson D.W., Liaw W.K., Hammer U.T. Dynamics and mechanisms of arsenite oxidation by fresh water lake sediments // *Hydrobiologia*. 1982. V 91. P. 315-322.
324. Irving R.D., Van Hise Ch.R. The Penokee iron-bearing series of Michigan and Wisconsin. U.S. Geol. Survey Monographs. Washington. 1892. V. XIX. P. 5-12.
325. Jacobsen S.B., Pimentel-Klose M.R. A Nd isotopic study of the Hamersley and Michipicoten banded iron-formations. The source of REE and Fe in Archean oceans // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1988. V 87. N 1. P. 29-44.
326. James H.L. Iron formation and associated rocks in the Iron River district, Michigan // *Geol. Soc. America Bull.* 1951. V 62. N 3. P. 251-266.
327. James H.L. Sedimentary facies of iron-formation // *Econ. Geol.* 1954. V 49. N 3. P. 235-285.
328. James H.L. Chemistry of the iron-rich sedimentary rocks // *Data of Geochemistry*, sixth edition, Ch. W. Geol. Survey Prof. Paper 440-W. Washington, 1966. W61 p.
329. Jost K. Über den Vanadiumgehalt der Sedimentgesteine und sedimentären Lagerstätten // *Chem. der Erde*. 1932. Bd. 7. H. 2. S. 177-290.
330. Keith N. Mineralogy and geochemistry of manganese and iron veins, Arndilly, Bauffshire // *Scottish J of Geol.* 1986. V 22. N 2. P. 213-224.
331. Klein C., Jr. Changes in mineral assemblages with metamorphism of some banded Precambrian iron formations // *Econ. Geol.* 1973. V 68. N 7. P. 1075-1088.
332. 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. P. 1733-1774.
333. Klein C., Beukes N.J. Sedimentology and geochemistry of the Glaciogenic Late Proterozoic Rapitan iron-formation in Canada // *Econ. Geol.* 1993. V 88. P. 542-565.
334. Klein C., Bricker O.P. Some aspects of the sedimentary and diagenetic environment of Proterozoic banded iron-formation // *Econ. Geol.* 1977. V 72. N 8. P. 1457-1470.
335. Krauskopf K.B. Factors controlling the concentrations of thirteen rare metals in seawater // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 1956. V 9. N ½. P. 1-32.
336. Kurbatov M.N., Wood C.B., Kurbatov J.D. Isothermal adsorption of cobalt from dilute solutions // *The J. of Phys. Chem.* 1951. V 55. P. 1170-1182.
337. Laajoki K. Rare-earth elements in Precambrian iron formations in Väyrylänkylä, South Puolanka area, Finland // *Bull. Geol. Soc. Finland*. 1975. N 47. P. 93-107.

338. Laajoki K., Saikkonen R. On the geology and geochemistry of the Precambrian iron-formation of Väyrylänkylä, South Puolanka area, Finland // Bull. Geol. Surv. of Finland. 1977. Bull. 293. P. 137.
339. LaBerge G.L. Development of magnetite in iron-formations of the Lake Superior region // Econ. Geol. 1964. V 59. N 7. P. 1313-1342.
340. LaBerge G.L. Possible biological origin of Precambrian iron-formations // Econ. Geol. 1973. V 68. 3 7. P. 1088-1109.
341. Landergren S. On the geochemistry of Swedish iron ores and associated rocks // Sveriges Geol. Undersökning Årsbok. 42. N 5. Ser. C. N 496. 1948. 182 p.
342. Lange H. Geochemische Untersuchungen an oxydischen Fe-Mineralien aus dem Elbingeröder Komplex // Geologie. 1957. H. 6/7. S. 610-639.
343. Lepp H., Goldich S. Origin of Precambrian iron formations // Econ. Geol. 1964. V. 59. N 6. P. 1025-1060.
344. Loughheed M.S., Mancuso J.J. Hematite framboids in the Negaunee iron formation, Michigan: evidence for their biogenic origin // Econ. Geol. 1973. V. 68. N 2. P. 202-209.
345. Maher W.A. Mode of occurrence and speciation of arsenic in some pelagic and estuarine sediments // Chem. Geol. 1984. V 47. N ¾. P. 333-345.
346. Manheim F.T. Manganese-iron accumulations on the shallow-marine environments // Symp. On Marine Geochemistry // Occ. Publ. Univ. Rhode Island. 1965. V 3. P. 217-276.
347. Myers J.S. Early archaean Narryer gneiss complex, Yilgarn craton, Western Australia // Precamb. Res. 1988. V 38. No. 4. P. 297-307.
348. McCoy H.H. Contribution to the chemistry of europium // J. Amer. Chem. Soc. 1936. V 58. N 9. P. 1577-1580.
349. Miller R.G., O'Nions R.K. Sources of Precambrian chemical and clastic sediments // Nature. 1985. V 314. P. 325-330.
350. Moorbath S., O'Nions R.K., Pankhurst R.J. Early Archaean age for the Isua iron formation, West Greenland // Nature. 1973. V. 245. N 542. P. 138-139.
351. Moorby S.A., Cronan D.S., Glasby C.P. Geochemistry of hydrothermal Mn-oxide deposits from the S.W.Pacific island arc // Geochim. et Cosmochim Acta. 1984. V 48. N 3. P. 433-441.
352. Moore E.S., Meynard J.E. The solution, transportation, and precipitation of iron and silica // Econ. Geol. 1929. V 24, N 3. P. 272-303; N 4. P. 365-402; N 6. P. 506-527.
353. Norman J.C., Haskin L.A. The geochemistry of Sc: A comparison to the rare-earth and Fe // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1968. V 32. N 1. P. 93.

354. Onishi H., Sandell E.B. Geochemistry of arsenic // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 1955. V. 7. N ½. P. 1-33.
355. Ostrom M.E. Trace elements in Illinois Pennsylvanian limestones // *Illinois Strata Geol. Survey Circular* 243. 1957.
356. Peacock C.L., Sherman D.M. Vanadium (V) adsorption onto goethite (α -FeOH) at pH 1,5 to 12: A surface complexation model based on ab initio molecular geometries and EXAFS spectroscopy // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 2004. V 68. N 8. P. 1723-1733.
357. Peck W.H., Valley J.W., Wilde S.A., Graham C.M. Oxygen isotope ratios and rare earth elements in 3,3-4,4 zircons ion microprobe evidence for high $\delta^{18}\text{O}$ continental crust and oceans in the Early Archean // *Geochim. et cosmochim. Acta*. 2001. V. 65. N 22. Pp. 4215-4229.
358. Pieneer P.J. Stratigraphy, petrology, and the genesis of the Elliot Lake Group, Blind River, Ontario, including the uraniferous conglomerates // *Geol. Surv. Canad. Bull.* 1963. N 83. 140 p.
359. Pierce M.L., Moore C.B. Adsorption of arsenic and arsenate on amorphous iron hydroxide // *Water Research*. 1982. V. 16. N 7. P. 1247-1253.
360. Piper D.Z. Rare earth elements in ferromanganese nodules and other marine phases // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 1974. V 38. N 7. P. 1007-1022.
361. Poppe L.J., Commeau R.F., Commeau J.A. a.o. Ferromanganese micronodules from the surficial sediments of Georges Bank // *J. of Marine Res.* 1984. V 42. N 2. P. 463-472.
362. Pulfrey W. The iron ore oolites and pisolites of North Wales // *Geol. Soc. London Quart. Journ.* 1933. V 89. Pt. 2. N 356. P. 401-430.
363. Rankama K, Sahama T.J. *Geochemistry*. Chicago: Univ. Chicago Press, 1950. 911 p.
364. Robinson W.O., Bastrom H., Murata K.J. Biogeochemistry of the rare-earth elements with particular reference to hickory trees // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 1958. V 14. N 1. P. 55-67.
365. Rossmann R., Callender E., Bowser C.J. Interelement geochemistry of Lake Michigan ferromanganese nodules // *Proc. 24th Int. Geol. Congr. Sect. 10*. 1972. P. 336-341.
366. Rubey W.W. Development of the hydrosphere and atmosphere with special reference to probable composition of the early atmosphere // *Geol. Soc. Amer., Spec. Paper*. 1955. V 62. P. 631-650.
367. Savul M., Botes C. *Geochimia vanadiului in Republica Populara Romana*. 3. Vanadiul in bauxite. 4. Vanadiul in minercurile de fer // *Comun. Acad. RPR*. 1951. T 1.
368. Schönfeld T., Von, Friedmann Ch. Aufnahme von Shurenmengen Antimon (Radioantimon) durch einige Metalloxidhydrat-Niederschläge // *Monatsh. Für Chemie*. 1970. Bd. 101. H. 5. S. 1518-1531.

369. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halide and chalcogenides // *Act Crystallogr.* 1976. V 32. Part 5. Sect A. P. 751-767.

370. Shimizu H., Umemoto N., Masuda A., Appel P.W.U. Sources of iron-formation in the Archean Isua and Malene supracrustals, West Greenland: Evidence from La-Ce and Sm-Nd isotopic data and REE abundances // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1990. V 54. P. 1147-1154.

371. Siever R. The silica budget in the sedimentary cycle // *The Amer. Mineralogist.* 1957. V 42. N 11/12. P. 821-841.

372. Simpson P.R., Bowles J.F.W. Detrital uraninite and pyrite: are they evidence for a reducing atmosphere? // In: *U.S. Geol. Surv., Prof. Pap.* N 1161. 1981. P. S. 1-12.

373. Smith J.D. The chemistry of arsenic, antimony and bismuth // In: *Pergamon Texts in Inorganic Chemistry*, V 2. Oxford a.o.: Pergamon Press, 1975. P. I-VIII, 547-683, IX-XII.

374. Smyth J.R., Ito J. The synthesis and crystal structure of a magnesium-lithium-scandium protopyroxene // *Amer. Mineral.* 1977. V 62. N 11/12. P 1252-1257.

375. Stamm H.-S., Kohlschütter H.W. Die Sorption von Phosphat Ionen an Eisen (III)-Hydroxid // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1965. V 27. N 9. P. 2103-2108.

376. Strock L.W. Zur Geochemie des Lithium // *Nachr. Gesel. der Wissen zu Göttingen. Mat.-Phys. Kl. F.* 1V. Neue Folge. 1936. Bd. 1. N 15.

377. Taylor S.R. Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1964. V 28. No 8. P. 1273-1285.

378. Truscott M.G., Shaw D.M. Boron in chert and Precambrian siliceous iron formations // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1984. V 48. N 11. P. 2313-2320.

379. Turekian K.K., Wedepohl K.H. Distribution of the elements in some major units of the Earth's Crust // *Geol. Soc. Amer. Bull.* 1961. V 72. P. 175-192.

380. Venkataramani B., Venkateswlu K.S., Shankar J. Sorption properties of oxides (III). Iron oxides // *J. of Colloid and Interface Sci.* 1978. V 67. N 2. P. 187-194.

381. Wedepohl K.H., (ed.). Scandium. *Handbook of Geochemistry.* Berlin: Springer-Verlag, 1970. V. II-2. Ch. 21. P. 21-1; 21-A-1 - 21-O-1; 1-9.

382. Wedepohl K.H. (Ed.) Arsenic. *Handbook of Geochemistry.* Berlin: Springer-Verlag, 1969. V. II-2. Ch. 33. P. B-1 --- O-1; 1-5.

383. Whittaker E.J.W., Muntus R. Ionic radii for use in geochemistry // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1970. V 34. P. 945-956.

384. Wildeman T.R., Haskin L.A. Rare earths in Precambrian sediments // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1973. V 37. N 3. P. 419-438.

385. Zitsmann A., Neumann-Redlin Chr. The iron ore deposits of Spain // *Iron Ore*

D

e
342
p
o

Научное издание
ФГУП «ВИМС»

Бергман Иван Андреевич

Железисто-кремнистый рудогенез
раннего докембрия
Минеральное сырье, № 28

Редактор И.Е. Дмитриева
Компьютерная верстка Е.О. Козлова, А.В. Барышников

Подписано в печать 19.12.2012 г.
Формат 60×90 1/8. Усл. печ. л. 25,2
Тираж 150 экз. Заказ № 97.

Редакционно-издательский сектор (РИС) ВИМС.
119017, Москва, Старомонетный пер., д. 31. Тел. (495) 9503570
Отпечатано на ризографе в РИС ВИМС.