

## ИТОГОВЫЙ ОТЧЕТ ПО ПРОЕКТУ 16-05-00227

### «Марганцевоносные отложения палеоокеанических структур: геохимия, модели формирования и эволюция минералообразования в процессе литогенеза»

#### Основные результаты

В рамках проекта исследования проводились по нескольким направлениям:

1) Обобщены данные по минералогии и условиям образования 26 стратиформных месторождений марганца Пай-Хоя и Урала, приуроченных к осадочным и вулканогенно-осадочным толщам. Это месторождения: на Пай-Хое – Хэйяхинское, Сибирчатаяхинское, Карское-1 и -2, Надейяхинское-2, Нижнесиловское и Силоваяхинское; на Полярном Урале – Парнокское месторождение; на Среднем Урале – Малоседельниковское, Кургановское и Бородулинское-1; на Южном Урале – Кожаевское, Уразовское, Габдимовское, Биккуловское, Казган-Таш, Аюсазовское, Ниязгуловское-2, Кусимовское, Кызыл-Таш, Кусимовское, Южно-, Средне- и Северо-Файзулинские. На большинстве из них степень метаморфизма пород соответствует  $PT$ -параметрам пренит-пумпеллитовой или зеленосланцевой фаций. Изучение таких пород даёт хорошую возможность проследить изменения фазового состава марганценосных отложений в условиях повышения температуры и давления. Подобные минералогические реконструкции являлись одной из главных задач выполненных нами работ.

В составе марганцевых пород Пай-Хоя и Урала диагностировано 112 минералов. В среднем на отдельном месторождении диагностируется около 25–30 минералов, из которых 3–8 относятся к пороодообразующим, а остальные являются второстепенными и акцессорными фазами. К числу наиболее распространенных пороодообразующих минералов относятся кварц, гематит, гаусманнит, браунит, тефроит, гумиты (сонолит, аллеганит, риббеит), спессартин, андрадит, родонит, пироксмангит, кариопилит (и/или фриделит), марганцевый кальцит и родохрозит. Среди типичных второстепенных минералов отметим манганаксинит, минералы из группы хлорита (марганцевые клинохлор и шамозит, пеннантит) и стильпномелан. Наиболее характерные акцессорные минералы – это алабандин, пирит, пирофанит, магнетит, неотокит, цельзиан, барит и апатит.

По набору главных минералов марганцевые породы Урала делятся на три типа: I) карбонатные, II) оксидно-карбонатно-силикатные и III) оксидно-силикатные. В первом типе главными носителями марганца являются карбонаты, во втором – разнообразные силикаты  $Mn^{2+}$  в ассоциации с оксидами и карбонатами, в третьем – силикат  $Mn^{3+}$  браунит. Из-за различий в доминирующей степени окисления марганца, породы первого и второго типа иногда называют «восстановленными», а третьего – «окисленными».

Геологические условия залегания марганцевых пород свидетельствуют о том, что они являются нормальными членами осадочных или вулканогенно-осадочных разрезов и образуются сингенетично с вмещающими их отложениями. Причем, источники марганца в принципе могли быть разными. Для большинства месторождений Урала предпочтение отдается гидротермальному привносу металла в морской бассейн. Но, для отложений, локализованных в осадочных толщах, возможен также и седиментогенно-диагенетических механизм накопления марганценосных илов. В любом случае, осаждение марганца изначально происходило преимущественно в форме оксидов  $Mn^{3+}$  и/или  $Mn^{4+}$  (аморфная фаза, вернадит, тодорокит, бёрнессит и др.), как это имеет место в современном океане. Последующие геологические процессы существенно преобразовали минеральный состав марганцевоносных отложений.

Прежде всего, направленность фазовых трансформаций при захоронении осадка определяется содержанием в нем органического вещества. Разложение биогенного материала создавало восстановительную обстановку, благоприятную для кристаллизации

карбонатов и силикатов двухвалентного марганца. Если же в исходном осадке органическое вещество находилось в незначительном количестве, то при захоронении таких пород марганец в основном сохранял высокую степень окисления, а родохрозит, как правило, не образовывался.

На месторождениях Урала преобладают «восстановленные» карбонатные или оксидно-карбонатно-силикатные марганцевые породы, сформировавшиеся при участии биогенных процессов. Участие органического вещества в образовании карбонатов подтверждается результатами изотопных анализов углерода (Брусницын, 2013, 2015; Старикова, Кулешов, 2016).

При захоронении отложений, лишенных органического вещества, исходно-осадочные оксиды марганца взаимодействуют с опалом (и/или кварцем) с образованием браунита. «Окисленные», содержащие браунит, оксидно-силикатные породы относительно редки на Урале. Они встречаются только в красноцветных кремнистых отложениях (яшмах), залегающих среди девонских вулканогенных толщ Южного Урала (месторождения Кусимовское, Северо-Файзулинское, Ниязгуловское-1, Аюсазовское, Габдимовское и др.). По всей видимости, такие породы маркируют наиболее глубоководные впадины морского бассейна, характеризовавшиеся низкой биологической продуктивностью водной массы и подавленным бентосом.

При повышении температур и давлении в марганцевых породах кристаллизуются многочисленные силикаты (тефроит, родонит, пироксмангит, спессартин и др.). Уже к *PT*-параметрам пренит-пумпеллиитовой фаций подавляющее большинство силикатов марганца являются устойчивыми. В результате обобщения минералогических наблюдений восстанавливается цепочка преобразования марганец-кремнистого вещества по мере роста *PT*-параметров. Основные ее звенья таковы: в осадке присутствовала гелеобразная Mn–Si фаза, при ее литификации на стадии диагенеза формировался неотокит, затем по неотокиту развивался кариопилит, а далее за счет реакций с участием кариопилита кристаллизовался пироксмангит, родонит, тефроит, спессартин и другие силикаты, наконец, в условиях зеленосланцевой фации на месте кариопилита формировалась ассоциация пироксмангит ( $\pm$  родонит) + тефроит.

Здесь следует подчеркнуть несколько важных генетических моментов.

Во-первых, удается выявить присутствие в исходном осадке тонкодисперсной сильно обводненной Mn–Si фазы (геля, стекла и т.п.), количество которой может быть достаточно велико.

Во-вторых, очевидно, что при низких температурах образование многих силикатов марганца происходит за счет последовательной трансформации именно Mn–Si протолита.

В-третьих, в метаморфизованных марганцевых отложениях целесообразно выделять низкотемпературную кариопилитовую (или тефроит-кариопилит-пироксмангитовую  $\pm$  родонит) и высокотемпературную безкариопилитовую (или тефроит-пироксмангитовую  $\pm$  родонит) фации. *PT*-границы первой из них в первом приближении соответствует цеолитовой и пренит-пумпеллиитовой фациям, второй – зеленосланцевой и более глубоким фациям.

Из проведенных минералогических исследований закономерно вытекает главный вопрос – каковы условия генезиса исходной Mn–Si фазы? Природа такого протолита пока еще плохо изучены. Однако, минералогические данные со всей определенностью указывают на возможность его существования. Мы полагаем, что она образуется при смешении гидротермальных растворов с холодной морской водой. Резкое изменение физико-химических параметров приводит к быстрой («лавинообразной») потере гидротермами растворенных компонентов. При этом, марганец и кремний концентрируются не только в составе аморфных или плохо окристаллизованных оксидов, но и в виде метастабильной Mn–Si фазы. Если же седиментация марганца и кремния происходит в более спокойной обстановке (на значительном удалении от

гидротермальных источников или вообще без участия глубинных растворов), то образование Mn–Si фазы маловероятно.

Если это предположение верно, то из него следует еще один важный геологический вывод, а именно – присутствие в слабометаморфизованных толщах разнообразных силикатов марганца служит косвенным свидетельством гидротермально-осадочного генезиса исходных металлоносных отложений.

2) Исследованы геохимия марганценосных отложений, приуроченных к девонским палеовулканогенным комплексам Магнитогорского пояса на Южном Урале. Здесь расположено несколько десятков месторождений марганца. Подавляющее большинство исследователей относит эти месторождения к объектам гидротермально-осадочного генезиса. Эти представления базируются на геологических петрографических наблюдениях, но до настоящего времени не были подтверждены геохимическими данными. Наши исследования были направлены на восполнение данного пробела.

Марганцевые месторождения Южного Урала подразделяются на два взаимосвязанных типа: 1) проксимальные залежи, сформировавшиеся непосредственно в зоне разгрузки гидротерм, 2) дистальные залежи, образовавшиеся на удалении от устья гидротермальных источников (Брусницын, Жуков, 2010; Brusnitsyn, Zhukov, 2012; Брусницын, 2013). В рамках данного проекта были изучены оба типа месторождений. В качестве эталонов проксимальных залежей выбраны наиболее полно изученные в геологическом и минералогическом отношении месторождения Кызыл-Таш, Кожаевское, Казган-Таш, Биккуловское и Южно-Файзулинское. Как пример дистальных отложений марганца изучены месторождения Кусимовское, Северо-Файзулинское, Габдимовское, Аюсазовское и Ниязгуловское-2.

По значениям титанового и алюминиевого модулей ( $[\text{Fe}+\text{Mn}]/\text{Ti} = 61\text{--}6416$ ,  $\text{Al}/[\text{Al}+\text{Fe}+\text{Mn}] = 0.01\text{--}0.22$ ) марганцевые породы соответствуют металлоносным или рудоносным осадкам, то есть отложениям, обогащенным или сильно обогащенным относительно «нормальных» морских илов «гидротермальными» элементами – железом и марганцем. Значения отношения  $\text{Si}/\text{Al} = 13\text{--}87$  (в среднем 25) в марганцевых породах примерно в четыре раза превышает соответствующую величину в «нормальных» пелагических осадках. Интенсивное накопление кремнезема является доминирующим процессом при образовании рудоносных пачек.

Средние концентрации редких элементов в марганцевых породах, как правило, ниже их средних концентраций в верхней части Земной коры (Upper crust). Исключения составляют только As, Ba, Cu, Mo, Sb и W.

Низкие концентрации редких элементов в изученных породах отчасти связаны с высокими содержаниями в них кремнезема, который является «разбавителем» других компонентов металлоносного осадка. Поэтому в данном случае корректней сопоставлять с усредненными данными для Земной коры не прямые концентрации элементов  $[\text{C}_i]$ , а нормированные на алюминий:  $[\text{C}_i/\text{C}_{\text{Al}}]_n = [\text{C}_i/\text{C}_{\text{Al}}]_{\text{образец}}/[\text{C}_i/\text{C}_{\text{Al}}]_{\text{Upper crust}}$ . Допуская, что источником алюминия в осадках был только обломочный материал, таким путем можно оценить степень обогащения марганценосных отложений теми или иными элементами относительно фонового литогенного (обломочного) вещества. Если  $[\text{C}_i/\text{C}_{\text{Al}}]_n \approx 1$ , то концентрации данного элемента сопоставимы с его содержанием в литогенной части осадка, а если  $[\text{C}_i/\text{C}_{\text{Al}}]_n \leq 1$  – то ниже этого уровня («дефицитные» элементы). В обоих вариантах присутствие в осадке обломочного материала обеспечивает наблюдаемые концентрации соответствующего элемента – это «литогенные» элементы. Если же  $[\text{C}_i/\text{C}_{\text{Al}}]_n > 1$ , то концентрации данного элемента избыточны относительно его содержания в литогенной составляющей осадка. Эти элементы относятся к «избыточным». Природа избыточных концентраций может быть разной, и в каждом случае требует специального рассмотрения.

Нормирование на алюминий показывают, что низкие концентрации подавляющего большинства редких элементов в марганцевых породах являются «кажущимися». На самом деле, содержания некоторых элементов (Hf, Nb, Rb, Sc, Ta, Th и Zr) здесь сопоставимы с их концентрациями в «фоновых» терригенных осадках, а других (As, Ba, Cu, Mo, Sb и W, а также Va, Cd, Co, Ge, Pb, Sn, W и Y) заметно, иногда на один или два порядка, превышает этот уровень.

Сходные особенности геохимии установлены и для металлоносных осадков, образующихся в вулканически активных областях современного океана (Гурвич, 1998; Бутузова, 1998; Батулин, 2000; German, Von Damm, 2003; Fitzgerald, Gillis, 2006; Hein et al., 2008). Такие элементы как Cr, Hf, Nb, Sc, Th и Zr в них служат индикаторами примеси обломочного материала. В тоже время повышенные концентрации As, Ba, Cd, Co, Cu, Mo, Ni, Pb, Sb, W, Zn и других редких элементов обусловлены гидротермальной поставкой вещества и процессами сорбции из морской воды. Причем, вклад гидротермальной составляющей, как правило, доминирует.

Вместе с тем, при использовании геохимических данных с целью генетических реконструкциях необходимо быть очень аккуратными. Попытки использовать редкие элементы для диагностики различных генетических типов современных марганценовых отложений (гидротермальных, диагенетических, гидрогенных) предпринимались неоднократно (Bonatti et al., 1972; Nicholson, 1992; Hein et al., 1997; Аникеева др., 2008; Josso et al., 2017). Эти исследования показали, что гидрогенные корки и конкреции отличаются от всех других типов скоплений минералов марганца высокими, достигающими первых процентов от массы, содержаниями Co, Ni, Cu, Y, Zr, Nb, Mo, W, Pt и редкоземельных элементов (РЗЭ) (Hein et al., 2013). В то же время распознавание по геохимическим признакам гидротермальных и диагенетических отложений встречает большие трудности. Эти типы металлоносных образований близки друг к другу по содержаниям большинства редких элементов (за исключением лантаноидов).

Чтобы убедиться в этом, мы сравнили концентрации Co, Ni, Cu, Zn, As, Mo, Sb и Pb в двух типа марганцевых отложений современного океана, образующихся: 1) непосредственно в областях разгрузки гидротермальных растворов; 2) заведомо без участия каких-либо глубинных гидротерм. В качестве объектов первого типа выбраны гидротермальные марганцевые корки Восточно-Тихоокеанского поднятия и островодужных систем западной части Тихого океана (Батулин, 2000; Maynard, 2003; Hein et al., 2008), а второго – диагенетические марганцевые стяжения Балтийского, Белого, Баренцева и Карского морей (Батулин, 2009, 2011; Батулин, Дубинчук, 2009; Школьник и др., 2012). Нормированные на алюминий показали, что практически для всех элементов интервалы содержаний перекрываются, а средние значения очень близки. Незначительные различия проявлены в среднем более высоких концентрациях меди в гидротермальных отложениях, и примерно на порядок более высоких концентрациях мышьяка – в диагенетических. Иными словами, используя только данные по содержанию в породах редких элементов, различить гидротермальные и диагенетические отложения не представляется возможным. С одной стороны, даже типичные гидротермальные образования не обязательно содержат высокие концентрации редких элементов, а, с другой, – явные диагенетические скопления могут быть обогащены ими. Этот на первый взгляд неожиданный результат имеет объяснение. Дело в том, что физико-химические и литологические условия образования марганценовых осадков благоприятны также для накопления в них и целого ряда редких элементов. Но, источники, как марганца, так и редких элементов, и способы поступления вещества в область седиментации в разных геологических обстановках могут быть принципиально разными. Отсюда возникают объективные трудности в использовании геохимической информации.

В отличие от большинства редких элементов индикаторное значение лантаноидов проявлено более определенно. Марганцевых пород Южного Урала присущи низкие содержания РЗЭ, наличие отрицательной цериевой аномалии ( $Ce/Ce^* = 0.26-0.73$ ),

отсутствие европиевой аномалии ( $Eu/Eu^* \approx 1.11$ ) и незначительное преобладание тяжелых лантаноидов над легкими. Именно такой тип спектров РЗЭ является индикаторным для обогащенных железом и марганцем металлоносных отложений вулканически активных областей современного океана. Распределение РЗЭ в железо-марганцевых скоплениях другого генезиса (гидрогенного и диагенетического) имеют принципиально иной характер.

Таким образом, совместно с уже имевшимися геологическими и минералогическими сведениями, полученные в ходе реализации проекта геохимические данные, позволяют рассматривать марганцевые месторождения Магнитогорского полеовулканического пояса как пример наиболее полно изученных древних аналогов гидротермальных отложений островодужных систем современного океана.

3) Изучена минералогия марганценосных отложений, приуроченных к осадочным толщам Полярного Урала (рудопроявления Собской площади) и Пай-Хоя (Надэяхинское рудопроявление). Минеральный и химический состав этих объектов до сих пор детально не изучался, а условия их генезиса установлены лишь в самом общем виде. А между тем подобная информация актуальна, поскольку позволяет полнее понять закономерности формирования марганцевых месторождений в морских бассейнах, лишенных явных признаков вулканической деятельности.

Марганцевые породы Собской площади представляют собой слабо метаморфизованные осадочные образования, приуроченные к углеродистым кремнистым и глинисто-кремнистым сланцам девонского возраста. По соотношению главных минералов среди железо-марганцевых пород выделяются три разновидности, сложенные: 1) сидеритом, родохрозитом, шамозитом и кварцем,  $\pm$  кутнагорит,  $\pm$  кальцит,  $\pm$  магнетит,  $\pm$  пирит,  $\pm$  клинохлор,  $\pm$  стильномелан; 2) спессартином, родохрозитом и кварцем,  $\pm$  гематит,  $\pm$  шамозит; 3) родохрозитом, спессартином, пироксмангитом и кварцем  $\pm$  тефроит,  $\pm$  фриделит,  $\pm$  клинохлор,  $\pm$  пиррофанит,  $\pm$  пирит. Во всех разновидностях главными концентраторами марганца и железа являются карбонаты (родохрозит, сидерит, кутнагорит и марганцевый кальцит) и минералы группы хлорита (клинохлор и шамозит). В химическом составе пород преобладают кремний, железо, марганец, уголекислота и вода (п.п.п.): сумма  $SiO_2 + Fe_2O_3^{общ} + MnO + \text{п.п.п.} = 85.6\text{--}98.4$  масс. %. Содержание железа и марганца изменяется в интервале от 9.3 до 55.6 масс. %  $Fe_2O_3^{общ} + MnO$ . Значение  $Mn/Fe$  варьирует от 0.2 до 55.3. По величине алюминиевого модуля  $Al_M = Al/(Al+Mn+Fe)$  большая часть изученных образцов соответствуют металлоносным отложениям. Значения  $\square_{13}C_{скарб}$  (от  $-30.4$  до  $-11.9$ , ‰ PDB) соответствуют аутигенным карбонатам, образованным за счет уголекислоты, выделяемой при микробном окислении органического вещества в толще осадка на стадии диа- и/или катагенеза.

Надэяхинское рудопроявление на Пай-Хое привлекает к себе особое внимание по трем параметрам: а) локализацией вне регионального уровня развития марганцевых отложений Пай-Хоя; б) наличием в составе марганцевых пород редких для региона силикатных разновидностей; в) широким развитием в марганцевых породах и вмещающих сланцах карбонатов ряда доломит–кутнагорит.

На участке рудопроявления железо-марганцевые и марганцевые породы формируют небольшое по размерам пластообразное тело, согласно залегающее в толще углеродистых кремнистых и глинисто-карбонатно-кремнистых сланцах громашорской свиты ( $D_3$ ). Рудный пласт находится примерно в 180 м стратиграфически ниже уровня регионально развитой на Пай-Хое марганценосной формации ( $D_3\text{--}C_1$ ). Открытие Надэяхинского проявления указывает на наличие в девонских осадках Пай-Хоя, как минимум, еще одного возрастного интервала накопления марганца.

В составе металлоносных пород Надэяхинского диагностировано 40 минералов. По соотношению главных минералов среди металлоносных пород выделяются две

разновидности: 1) железо-марганцевые кварц-карбонатные и 2) марганцевые кварц-родохрозит-силикатные.

Кварц-карбонатные породы сложены преимущественно кварцем и разнообразными по составу карбонатами (родохрозитом, сидеритом, кальцитом, доломитом, кутнагоритом и анкеритом), в меньших количествах присутствуют Al–Mg слюды (иллит, алюмосиладонит), шамозит и стильпномелан, а среди акцессорных минералов чаще всего встречаются пирит, рутил, ильменит, циркон, барит и апатит, кроме того, фиксируется примесь тонкодисперсного органического вещества. В кварц-родохрозит-силикатных породах главными минералами являются кварц, родохрозит, тефроит, сонолит и пироксмангит, второстепенными – фриделит и марганцевый клинохлор, наиболее характерными акцессорными – пиррофанит, циркон, спессартин, алюмосиладонит, барит, монацит и апатит.

Главными носителями железа и марганца в изученных породах являются карбонаты. По химическому составу карбонаты делятся на три изоморфные серии: родохрозит–сидерит, родохрозит–кальцит и доломит–кутнагорит–анкерит. Карбонаты очень часто зональны по составу. Зональность разнообразна и контролируется локальными факторами кристаллизации. Наиболее общие тренды изменения состава карбонатов сводятся в ряду доломит–кутнагорит к смене магниевых разновидностей марганцевыми, а в ряду родохрозит–сидерит к смене марганцевых разновидностей железистыми.

Для уточнения генезиса карбонатов был изучен изотопный состав, слагающих их углерода и кислорода. Значения  $\delta^{13}\text{C}$  (‰, PDB) в карбонатах составляют от  $-16.4$  до  $-7.8$ . Эти цифры соответствуют аутигенным карбонатам, образованным за счет углекислоты, выделяемой при микробном окислении органического вещества в толще осадка на стадии диа- и/или катагенеза. Значения  $\delta^{18}\text{O}$  (‰, SMOW) от  $20.3$  до  $24.8$  типичны для карбонатов из метаморфизованных отложений.

Полученные данные позволили реконструировать условия генезиса марганцевых рудопроявлений в осадочных толщах Полярного Урала и Пай-Хоя. Железо и марганец могли поступать в область седиментации из разных источников: привноситься гидротермальными растворами различной природы, иловыми водами в процессе диагенеза, речными стоками и др. При отсутствии в районе явных признаков субмаринной гидротермальной деятельности, диагенетическая поставка железа и марганца представляется вполне вероятной. Накопление металлов происходило во впадине-ловушке, где периодически возникал режим стагнации придонных вод. Подобная обстановка способствовала формированию парагенетической ассоциации железо- и марганценосных осадков с углеродистыми отложениями и предопределила восстановительную обстановку постседиментационного минералообразования. Изначально железо и марганец накапливались преимущественно в форме оксидов и гидроксидов  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ . На последующих стадиях литогенеза оксиды замещались карбонатами и силикатами. На стадии диагенеза оксиды марганца и железа были преобразованы в карбонаты. Спецификой Надейхинского проявления служит широкое развитие в сланцах и железо-марганцевых породах доломита. Доломитизация кальцита осуществлялась благодаря мобилизации магния при трансформации глинистых минералов. Кристаллизация силикатов марганца также начиналась на ранних стадиях литогенеза и завершалась при региональном метаморфизме металлоносных отложений.

4) Изучена геохимия марганценосных отложений Пай-Хоя и Полярного Урала, приуроченных к палеозойским осадочным толщам пассивной палеоокеанической окраины. Стратиформные залежи марганцевых и железо-марганцевых пород широко развиты в слабометаморфизованных осадочных толщах Полярного Урала и Пай-Хоя. Для объяснения их генезиса предложено две альтернативные модели: гидротермально-осадочная (Старикова, 2014) и седиментогенно-диагенетическая (Брусницын и др., 2017). Обе модели базируются на геологических и петрографических данных. Геохимия же

микроэлементов в марганценовых отложениях Полярного Урала и Пай-Хоя, за редким исключением (Юдович и др., 1984; Брусницын, 2103, 2015), специально не изучалась. Наши работы были направлены на восполнение этого пробела. Исследования выполнены на материале типичных для региона и хорошо изученных в геологическом и минералогическом отношении рудопроявлений Собской и Каро-Силоваяхинской площадей. Цель исследований заключалась в том, чтобы, опираясь на геохимические данные, определить к какому генетическому типу относятся изученные марганценовые отложения.

Все изученные рудопроявления объединяет принадлежность к единой геологической структуре, близкий возраст, сходный состав вмещающих отложений. В химическом составе марганцевых пород преобладают кремний, железо, марганец, кальций, углекислота и вода (п.п.п.): сумма оксидов  $\text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{общ}} + \text{MnO}^{\text{общ}} + \text{CaO} + \text{п.п.п.}$  составляет около 90 масс. %. Содержание алюминия в среднем варьирует от 1 до 3 масс. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Общее содержание железа и марганца чаще всего изменяется в интервале от 22 до 57 масс. %  $\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{общ}} + \text{MnO}^{\text{общ}}$ . Отношение Mn/Fe варьирует в широком диапазоне от 0.2 до 55, чаще преобладают значения  $\text{Mn/Fe} > 1$ . По соотношению индикаторных элементов (Al, Ti, Fe и Mn) составы марганценовые отложения Полярного Урала и Пай-Хоя сопоставимы с современными металлоносными и рудоносными осадками.

Для изученных пород характерны высокие концентрации As, Mo, Sb и W в 2–15 раз превышающие средние значения для верхней части континентальной земной коры (Upper Crust (UC), по (Li, Schoonmaker, 2003)). Резкого обогащения марганценовых отложений большим набором редких элементов не установлено. Одна из причин этого заключается в том, что металлоносная составляющая исходных осадков была существенно разбавлена фоновым обломочным, кремнистым и карбонатным материалом. В данном случае корректнее сопоставлять не абсолютные концентрации элементов, а нормированные на алюминий  $[\text{C}_i/\text{C}_{\text{Al}}]_n = [\text{C}_i/\text{C}_{\text{Al}}]^{\text{образец}} / [\text{C}_i/\text{C}_{\text{Al}}]^{\text{Upper crust}}$ . Расчеты показывают, что к «литогенным» элементам во всех случаях относятся Sc, V, Rb, Zr, Nb, Hf, Th и U. Отчетливые «избыточные» концентрации проявлены для Li, Be, Cr, Co, Ni, Zn, Ge, As, Mo, Sb, W и Pb. Неопределенные ситуации, когда средние значения  $[\text{C}_i/\text{C}_{\text{Al}}]_n$  могут быть как выше, так равными или ниже единицы установлены для Cu, Sr, Y, Sn, Cs и Ta.

Аналогичные закономерности характерны и марганцевых пород многих других регионов. Как уже было особо отмечено выше, эта геохимическая особенность проявлена в марганцевых отложениях различного генезиса: гидротермально-осадочных и седиментогенно-диагенетических. Поэтому, используя только данные по содержанию в породах редких элементов, не удастся различить гидротермальные и диагенетические отложения.

Намного более информативными являются данные о распределении в породах редкоземельных элементов (РЗЭ). В кутнагоритовых породах Каро-Силоваяхинской площади средние концентрации РЗЭ сопоставимы с соответствующими данными для верхней части континентальной земной коры (UC). В них фиксируется небольшое преобладание тяжелых лантаноидов над легкими  $(\text{La/Lu})_n = 0.88$  и очень небольшие величины цериевой и европиевой аномалий:  $\text{Ce/Ce}^* = 1.08$  и  $\text{Eu/Eu}^* = 0.89$ . Такое распределение лантаноидов свойственно диагенетическим железо-марганцевым отложениям, образующимся за счет перераспределения вещества в верхнем слое осадка и концентрации металлов на границе восстановительного и окислительного слоев (Дубинин, 2006; Батурич, 2009; Батурич, Дубинчук, 2009; Батурич, 2011; Bau et al., 2014; Колесник, Колесник, 2015). Средние концентрации РЗЭ в марганцевых породах Собской площади и Надэяхинского рудопроявления в несколько раз ниже, чем в среднем для земной коры. В карбонат-хлорит-кварцевых и кварц-карбонатных породах отмечается небольшой дефицит легких элементов  $(\text{La/Lu})_n \approx 0.75$  и отсутствие аномальных содержаний церия и европия  $\text{Ce/Ce}^* = 0.87\text{--}0.97$  и  $\text{Eu/Eu}^* = 0.95\text{--}1.03$ . Спектры РЗЭ в этих породах отличаются от эталонных для диагенетических отложений данных только лишь

более низкими концентрациями лантаноидов. В то же время в кварц-родохрозит-силикатных породах установлены самые низкие концентрации РЗЭ, среди которых заметно преобладают тяжелые элементы  $(La/Lu)_n = 0.45$ , и наблюдается хорошо выраженная положительная цериевая аномалия  $Ce/Ce^* = 1.32$ . Подобный состав РЗЭ отличает кварц-родохрозит-силикатные породы как от собственно диагенетических, так и типичных гидротермальных отложений. Вместе с тем такой спектр РЗЭ не является уникальным. Низкие содержания РЗЭ и наличие положительной цериевой аномалии является индикаторной особенностью марганценосных отложений, локализованных в обогащенных органическим веществом осадочных породах («черных сланцах») (Gutzmer, Veukes, 1998; Rantitsch et al., 2003; Munteanu et al., 2004; Брусницын, 2013, 2015). Предполагается, что подобные отложения образуются за счет накопления растворенного марганца и церия в придонных водах бассейнов с анаэробной обстановкой и последующей разгрузки таких вод в результате смены восстановительных обстановок на окислительные. При этом источники марганца в стагнированных водах могут быть разными и чаще всего они остаются неизвестными. Механизм же формирования избыточных концентраций церия в водах с восстановительными условиями хорошо известен (Дубинин, 2006).

Суммарные концентрации РЗЭ во всех породах положительно коррелируют с содержаниями в них алюминия и других элементов-индикаторов литогенного материала. Кроме того, в кутнагоритовых породах Каро-Силовыхинской площади значительные количества РЗЭ попадали в осадок в составе биогенного фосфатного вещества. На это указывают высокие содержания в кутнагоритовых породах фосфора и положительная корреляция между концентрациями этого элемента и лантаноидами.

Таким образом, анализ полученных данных свидетельствует о существовании нескольких независимых источников и разных механизмов накопления РЗЭ в марганценосных отложениях. Но, при этом состав РЗЭ в изученных породах не несет прямых признаков участия в образовании марганцевых залежей гидротермальных растворов. По характеру распределения редкоземельных элементов изученные марганцевые породы сопоставимы с современными железо-марганцевыми скоплениями диагенетического происхождения.

5) Изучена минералогия гётит-неонокит-родохрозитовых руд Мазульского марганцевого месторождения в Красноярском крае. Месторождение интересно тем, что здесь в составе не испытавших метаморфизма марганцевых руд широко развит силикат марганца – неонокит. Руды такого состава редки в природе и пока еще плохо изучены. Но, их существование доказывает возможность изначального накопления марганца не только в оксидной или карбонатной формах, как это чаще всего происходит в осадочных породах, но и в виде силикатов.

Мазульское марганцевое месторождение расположено на хребте Арга в 12 км к юго-западу от города Ачинска. Оно было открыто в конце XIX века и периодически эксплуатировалось в период с 1933 по 1956 гг., после чего было законсервировано. С применением современных методов мазульские руды до сих пор не изучались. Мы отчасти восполнили данный пробел.

Месторождение приурочено вулканогенно-осадочным комплексам нижнего палеозоя. Рудовмещающие толщи сложены эффузивами основного состава, песчаниками, туффитами, кремнистыми и глинисто-кремнистыми сланцами и кварцитами. Характер залегания и морфология тел марганцевых руд интерпретируются неоднозначно. Иногда отчетливо прослеживаются линзо- и лентовидная форма тел и их согласное залегание во вмещающих породах. В других случаях геометрия залежей более сложная – с многочисленными раздувами, пережимами и изгибами. Ориентировка таких тел не всегда согласна с напластованием вмещающих толщ.

В составе марганцевых руд установлены следующие минералы: главные – родохрозит, гётит, неонокит, кварц; второстепенные – гематит, сапонит, кариопилит,



иллит-сметит, филлипсит, апатит; аксессуарные – самородные медь и никель, гринокит, киноварь, халькозин, никелин, никельсодержащий лангисит, Cu-As интерметаллиты (предположительно альгодонит, домейкит и их кобальт- и никельсодержащие разновидности), барит, монацит, а также не диагностированные до минерального вида соединения систем Zn–Cu–S и Cd–Cu–S.

Текстуры руд: линзовидно-полосчатые, струйчатые и хлопьевидные, колломорфные, брекчиевидные и щебне-дресвянистые. В рудах преобладают глобулярные, комковатые, сферолитовые, почковидные концентрически-зональные, а также пелитовые структуры. Минеральный состав, текстуры и структуры руд соответствуют обломочно-хемогенным отложениям – осадочным породам. Ассоциация гётита с неотокиком (гидратированного Mn–Si стекла) и смектитами свидетельствует о низких, близких к приповерхностным, температурах образования марганцевых руд.

Изучена изотопия углерода и кислорода в родохрозите руд. Полученные нами показывают, что значения  $\delta^{13}\text{C}$  в карбонатах варьируют в пределах  $-33.2\text{...}-16.1\text{‰}$  (PDB), а  $\delta^{18}\text{O}$  – от 15.0 до 18.1‰ (SMOW). Не вызывают сомнений, что основным источником необходимой для образования карбонатов углекислоты служило окисленное органическое вещество. Изотопный состав же кислорода в родохрозите слишком легкий для карбонатов диагенетического происхождения. Близкий изотопный состав кислорода имеют метаморфогенные карбонаты марганца. Но мазульские руды не испытали метаморфизма. Поэтому низкие значения  $\delta^{18}\text{O}$  в рудах не могут быть объяснены термальным воздействием. Наблюдаемые величины  $\delta^{18}\text{O}$  могли быть обусловлены участием в составе рудообразующих растворов изотопно-легких вод метеорного (поверхностного) происхождения.

На образование Мазульского месторождения существуют разные точки зрения. В качестве альтернативных, предлагаются те или иные варианты гидротермально-осадочной и гидротермальной моделей (Молдованцев, 1938; Борисевич, 1940; Бетехтин, 1946; Цыкин, 1967; Цыкин, Прокатень, 2003; Брусницын и др., 2015; Кулешов и др., 2017). Все исследователи едины в том, что источниками железа и марганца являлись низкотемпературные гидротермальные растворы, а формирование металлоносных залежей происходило в приповерхностных условиях. Дискуссию же вызывают природа гидротерм, возраст и геологическая обстановка рудоотложения. Гидротермально-осадочные модели предполагают сингенетичное накопление железа, марганца и обломочного материала на поверхности морского дна. В рамках этих представлений сложная морфология некоторых рудных тел объясняется заполнением гидротермальным веществом неровных депрессий дна, карстовых провалов и зон механического дробления. Согласно гидротермальным моделям, рудные залежи рассматриваются как эпигенетические по отношению к вмещающим породам – железо-марганцевая минерализация выполняла трещины и открытые полости (карстовые и т.п.) внутри вулканогенно-осадочных толщ. С первой группой гипотез плохо согласуется отсутствие в рудах признаков метаморфизма, что нетипично для марганценосных отложений палеовулканогенных комплексов. В свою очередь вторая группа гипотез плохо объясняет стратиформное залегание части рудных тел.

Полученные нами наблюдения позволяют отметить следующее. Минералогия и строение марганцевых руд характерны для хемогенных осадков, содержащих примесь вулканомиктового, глинистого и кремнистого материалов. Структуры гётит-неотоки-родохрозитовых агрегатов свидетельствуют о том, что они образовались при литификации обводненного тонкодисперсного материала, содержащего коллоидную Mn–Si фазу. Продуктом коагуляции последней явился неотоки, а гётит-родохрозитовые скопления сформировались путем замещения исходно аморфных оксидов железа и марганца, а также отчасти неотоки. Все эти процессы осуществлялись в условиях низких температур и давлений, вероятнее всего, при диагенезе металлоносных осадков.

Особое внимание при изучении Мазульского месторождения было уделено необычной по химическому составу разновидности слоистого силиката марганца – кариопилиту.

Находка кариопилита в мазульских рудах интересна, как минимум, по двум причинам. Во-первых, она показывает, что кариопилит может кристаллизоваться уже на ранних, предметаморфических, стадиях литогенеза, вероятнее всего, в ходе диагенеза осадка. Во-вторых, мазульский кариопилит обладает высокими концентрациями алюминия и, особенно, магния, содержание которого сопоставимо с содержанием марганца. Как правило, суммарные концентрации Mg и Al кариопилите не превышают 25 % от общего числа катионов. В свою очередь магниевые представители группы серпентина характеризуются низкими содержаниями марганца (Минералы, 1992). Таким образом, химический состав кариопилита Мазульского месторождения необычен как для данного минерала, так и в целом для слоистых силикатов с серпентиноподобными структурами.

Детально изучены особенности морфологии и ассоциации кариопилита, его физические свойства, химический состав и рентгенографические характеристики. Рассмотрены условия образования кариопилита. Кариопилит в мазульских рудах является вторичным по отношению к неотокиту минералом. Совместно с родохрозитом и гётитом кариопилит замещает неотокит. По всей видимости, алюминий-магнезиальная разновидность кариопилит очень нестабильна. Совмещение в одной структурной позиции катионов, имеющих разные радиусы, и высокие концентрации вакансий в октаэдрическом слое, определяют высокую степень дефектности кристаллической структуры этого силиката и, возможно, тем самым, ограничивают его устойчивость. Поэтому, несмотря на достаточно широкое распространение кариопилита в природе, его обогащенная магнием и алюминием разновидность установлена впервые. Вероятнее всего, алюминий-магнезиальная разновидность кариопилита устойчива лишь при низких P-T-параметрах, с повышением температуры и давления вместо этого минерала устойчивой становится ассоциация обычного кариопилита с хлоритом и, нередко, со спессартином.

6) Начато изучение минералогии и геохимии железо-марганцевых, барит-свинцовых и свинцово-цинковых руд Жайремского рудного узла, расположенного в Центральном Казахстане в 300 км к юго-западу от города Караганда. Узел уникален тем, что здесь в пределах единой геологической структуры, среди осадочных отложений узкого возрастного интервала, на небольшом расстоянии друг от друга, локализованы стратиформные залежи свинцо-цинковых, баритовых, свинец-баритовых и железо-марганцевых руд. Причем каждый тип оруденения представлен экономически значимыми объектами. Такой комплекс месторождений уже давно выделяют в виде особого – Атасуйского типа (Щерба, 1967). Изучение Жайремского узла позволяет полнее понять взаимосвязь разнообразных рудообразующих процессов, протекающих при формировании осадочных толщ.

Открытие и разведка месторождений Жайремского узла охватывает период 1950-х – 80-х годов. Результаты этих работ изложены в многочисленных публикациях, которые во многом не потеряли своего значения до сих пор. Тем не менее, материалы предшественников сейчас нуждаются в уточнении и дополнении. В 2016, 2017 и 2018 гг. нам удалось посетить самые крупные из месторождений этого узла: Ушкатын-III (руды Fe-Mn и Pb-BaSO<sub>4</sub>), Западный Жайрем (руды Pb-Zn и BaSO<sub>4</sub>), Дальнезападный Жайрем (руды Pb-Zn и BaSO<sub>4</sub>) и Жомарт (руды Fe-Mn). Собраны представительные коллекции руд и вмещающих пород, получены первые результаты их лабораторного изучения.

Жайремский узел расположен в западной части Жаильминской грабен-синклинали (Бузмакова, 1975; Митряева, 1979; Рожнов, 1982; Скрипченко, 1980, 1989; Варенцов и др., 1993). Это крупная рифтогенная структура возникла в позднем девоне при деструкции эпикаледонского Центрально-Казахстанского континентального блока. Палеорифт

выполнен преимущественно терригенно-кремнисто-карбонатными отложениями верхнего девона – нижнего карбона. Месторождения залегают на нескольких стратиграфических уровнях среди отложений фаменского возраста. Пласты и линзы комплексных Pb–Zn и BaSO<sub>4</sub> руд локализованы среди углеродистых глинисто-кремнисто-карбонатных отложений, Pb–BaSO<sub>4</sub> руд – среди рифогенных известняков, а Fe–Mn руд – в кремнистых известняках. Месторождения тяготеют к зонам конседиментационных разломов в фундаменте рифта. Степень метаморфизма осадочных пород не превышает уровня пренит-пумпеллитовой фации.

Минералогия руд месторождений Жайремского узла детально рассмотрена М.М.Каюповой (1974), Н.М.Митряевой (1979), их результаты обобщены и И.М.Варенцовым с соавторами (1993). Нами изучена минералогия баритовых, барит-свинцовых, свинцово-цинковых и железо-марганцевых руд. Особое внимание в отчетный период было уделено минералогии марганцевых руд наиболее крупных и хорошо обнаженных месторождений Ушкатын-III и Жомарт.

В составе марганцевых руд диагностированы: галенит, клаусталит\*, ковеллин, киноварь\*, кварц, рутил\*, церианит\*, торианит\*, гематит, пирофанит\*, гаусманнит, магнетит, яacobсит, криптомеллан, коронадит, литиофорит\*, оксикальциоромеит\*, браунит, циркон\*, тефроит, сонолит\*, аллеганит\*, спессартин, титанит\*, эпидот, пьомонит, манганаксинит, эгирин\*, родонит, магнезиорибекит, кариопилит\*, бементит\*, фриделит, пирофиллит\*, тальк, пеннантит, клинохлор, фенгит, флогопит, парсеттенсит, неотокит, альбит, калиевый полевоый шпат, цельзиан\*, кальцит, родохрозит, кутнагорит\*, доломит, манганберцелиит, саркнит, тилазит\*, флинкит\*, ярозевичит (?)\*, ретциан-Се\*, ретциан-La\*, гаспарит-La\*, барит, целестин\*, апатит, свабит\*, монацит, пиробелонит и флюорит. Кроме того, М.М.Каюпова (1974) отмечает в рудах сфалерит, пирит, биксбиит, андрадит, пиролюзит, голландит, вернадит, гётит, кентролит, брендтит, гипс и пироморфит. Итого 75 минералов. (Курсивом выделены гипергенные минералы, звездочкой отмечены впервые установленные на изученных месторождениях нами).

По набору главных минералов руды делятся на два типа: 1) браунитовые: браунит + кальцит + кварц ± альбит, и 2) гаусманнитовые: гаусманнит + кальцит + родохрозит ± тефроит (сонолит, аллеганит) ± фриделит (кариопилит). Эти типы руд могут слагать как самостоятельные пласты, так и сочетаться в пределах единого пласта.

Анализ минералогической информации позволяет реконструировать некоторые условия накопления и постседиментационных преобразований марганценосных отложений.

Обращает на себя внимание однообразие текстур и минерального состава руд (на уровне главных фаз). При больших размерах продуктивной пачки в ее строении принимают участие всего два типа руд. Причем рудные залежи целиком или их крупные фрагменты часто сложены только какой-либо одной минеральной ассоциацией. Следовательно, физико-химические и геологические условия образования исходных отложений были одинаковыми (или очень близкими) на достаточно большом участке морского дна. Такие условия могли реализоваться в пределах крупной и более или менее изолированной от остального водоема впадине-ловушке, при поступлении в нее растворов из нескольких рассеянных по площади источников.

Преимущественное концентрирование марганца в составе браунита и гаусманнита указывает на оксидную форму накопления металла в рудоносном осадке, как это чаще всего и происходит в современном океане. На постседиментационных стадиях первичные оксиды Mn<sup>3+</sup> и Mn<sup>4+</sup> (вернадит, тодорokit, бернессит и др.) трансформируются в минералы Mn<sup>2+</sup> и Mn<sup>3+</sup>. Образование браунита происходит в более окислительных условиях, чем гаусманнита и, тем более, чем ассоциации гаусманнита с тефроитом ± родохрозит (Брусницын, 2007). Переслаивание или латеральная смена браунитовых руд гаусманнитовыми свидетельствует о разных условиях преобразования осадка: более окислительных и более восстановительных соответственно. Это достигается благодаря

неравномерному содержанию в марганценосных отложениях захороненного органического вещества.

PT–параметры регионального метаморфизма марганценосных отложений не превышали уровня пренит-пумпеллитовой фации, о чем свидетельствует большое видовое разнообразие и высокие содержания в рудах гидратированных силикатов марганца (кариопилита, фриделита, пеннантита, марганцевого клинохлора, парсеттенсита и др.). Кроме того, присутствие этих минералов указывает на изначальное накопление некоторой части марганца в силикатной форме.

В химическом составе гаусманнита и якобсита часто устанавливается примесь цинка (до 5.0 мас. % ZnO). Кроме того, в рудах диагностированы минералы В, F, Zn, As, Sb, Ва и Pb. Набор акцессорных фаз роднит изученные марганцевые руды с галенит-баритовыми рудами того же месторождения Ушкатын-III, а также с расположенными в пределах этой же региональной структуры полиметаллическими (барит-свинцово-цинковыми) рудами месторождений Жайремской группы. Возможно, Fe–Mn, Pb–Ва и Ва–Pb–Zn руды являются продуктами развития если не единой, то, во всяком случае, парагенетически сопряженных рудогенерирующих систем. Не исключено также, что редкие элементы были привнесены в марганценосные отложения не в ходе их седиментации, а позднее – на стадиях захоронения, тектонических деформаций и метаморфизма. Но, и этот вариант свидетельствует о парагенетической связи разного по составу и условиям образования оруденения. Сходная ситуация ранее отмечалась на месторождениях Франклин (США), Стерлинг Хил (США), Лонгбар (Швеция) и Брокен Хилл (Австралия) (Рой, 1986).

Присутствие в марганцевых рудах минералов Hg и Sb (киновари и оксикальциоромеита), а во вмещающих известняках – минералов Cr (хромистой шпинели и хромистого мусковита) допускает наличие в составе металлоносных отложений глубинного (мантийного?) вещества.

Особого внимания среди диагностированных нами минералов заслуживает гаспарит-(La). Это безводный арсенат редкоземельных элементов. До настоящего времени в качестве минерального вида был утвержден только гаспарит, в составе которого церий преобладает над остальными редкоземельными элементами – гаспарит-(Ce)  $Ce(AsO_4)$ . Кроме того, арсенаты, отвечающие по составу неодимовому и лантановому гаспариту, были обнаружены в метаморфизованных железо-марганцевых рудах месторождения Ponte dei Gonazzi Италия (Cabella et al., 1999). Но, из-за мелких размеров зерен арсенатов Р.Кабелло с соавторами не удалось получить каких-либо их характеристик помимо химического состава. Поэтому неодимовый и лантановый гаспариты до сих пор не рассматривались как отдельные минеральные виды. Нам удалось восполнить этот пробел в отношении лантанового гаспарита.

Гаспарит-(La) установлен нами в марганцевых рудах месторождения Ушкатын-III. Минерал и его имя утверждены IMA Commission on New Minerals, Nomenclature and Classification (CNMNC) как новый минеральный вид в октябре 2018 (регистрационный номер 2018-079). Изучены особенности морфологии и ассоциации гаспарита-(La), его физические свойства, химический состав и рентгенографические характеристики. Рассмотрены условия образования гаспарита-(La). По всей видимости, необходимые для образования гаспарита-(La) As и REE накапливались в исходных рудоносных отложениях в составе минералов марганца, а в процессе метаморфизма и тектонических деформаций эти элементы были мобилизованы поровыми растворами и переотложены в микротрещины. Близкий механизм генезиса арсенатов лантана и неодима предполагался и для метаморфизованных Fe–Mn руд месторождения Ponte dei Gonazzi в Альпах (Cabella et al., 1999). Однако, предыдущие исследователи не смогли оценить PT–параметры этого процесса. Наши исследования показывают, что кристаллизация гаспарита возможна уже при PT–параметрах пренит-пумпеллитовой фации.

Важно, что на месторождении Ушкатын-III арсенаты редкоземельных элементов (гаспарит и ретциан) обогащены лантаном, а не церием. Отделение лантана от очень близкого к нему по химическим свойствам церия, вероятнее всего, осуществлялось еще в ходе накопления марганценосного осадка. В пользу этого свидетельствует то, что скопления оксидов марганца гидротермального генезиса, как правило, характеризуются дефицитом церия относительно остальных редкоземельных элементов. В спектрах REE таких отложений обычно хорошо выражена отрицательная цериевая аномалия (Дубинин, 2006; Bau et al. 2017). То есть, величина La/Ce в них выше, чем в «нормальных» морских осадках или марганценосных отложениях иного (не гидротермально-осадочного) происхождения, например, в гидrogenных и/или диагенетических оксидах марганца. Таким образом, исходные соотношения REE вполне могли предопределить возможность образования в изученных нами рудах именно лантановой минерализации. Если это предположение верно, то минералы лантана, в том числе гаспарит-(La), должны рассматриваться как индикаторы гидротермально-осадочного генезиса марганцевых руд. Но, этот вопрос требует дальнейшего изучения.

Очень интересны и требуют дальнейшего изучения вопросы генезиса руд Жайремского узла. Предыдущие исследователи сошлись во мнении о гидротермально-осадочном происхождении рудоносных залежей (Митряева, 1979; Скрипченко, 1980, 1989; Рожнов, 1982; Варенцов и др., 1993). Предполагалось, что зарождавшиеся в вулканогенных породах фундамента рифтогенной впадины, рудоносные растворы выносили на поверхность морского дна Pb, Zn, Ba, Fe, Mn, Si и другие элементы. Здесь в различных фациальных и физико-химических обстановках происходила дифференциация элементов и накопление разных по составу металлоносных отложений. Не оспаривая принципиальную возможность такого сценария, тем ни менее отметим следующее. По многим признакам месторождения Жайремского узла относятся к SEDEX (sedimentary exhalative) типу. По современным представлениям SEDEX месторождения формируются за счет растворов, циркулирующих в осадочных толщах, а вклад магматических процессов, если и проявлен, то сводится к поставке тепла, активизировавшего гидротермальную систему (Холодов, 2006; Robb, 2007; Wilkinson, 2014). Безусловно, применительно к месторождениям Жайремского узла, эти представления нуждающейся в дополнительном обосновании и проработке. Но, рациональное зерно здесь, видимо, есть.

Один из самых интересных вопросов заключается в том, как связано между собой образование полиметаллических и железо-марганцевых руд? Являются ли они продуктами развития единой гидротермальной системы или формируются за счет независимо протекающих процессов. В пользу первой схемы свидетельствует пространственная сопряженность месторождений, приуроченность разного типа оруденения к осадкам близкого возрастного интервала, некоторые общие для тех и других руд геохимические особенности, наличие современных аналогов в виде металлоносных осадков глубоководных впадин Красного моря. С другой стороны, в пределах общей региональной структуры максимумы полиметаллического и железо-марганцевого оруденения все же разобщены по простиранию и/или по разрезу, переходов между ними нет. Более того, примеры пространственного совмещения значительных скоплений полиметаллических и железо-марганцевых руд в природе очень редки, и все они относятся к глубокометаморфизованным объектам, генезис которых вызывает дискуссию (месторождения Броккен Хилл, Франклин, Стерлинг Хилл, Лонгбан). Месторождения Центрального Казахстана являются чуть ли не единственным исключением из этого правила – процессы метаморфизма здесь проявлены в минимальной степени. Исключительная редкость ассоциации Zn–Pb ± Ba и Fe–Mn руд заставляет сомневаться в наличии между ними прямой генетической связи.

Таким образом, несмотря на длительную историю изучения, в генезисе месторождений Жайремского рудного узла остаются открытые вопросы.

Полноценная геологическая изученность, большой объем выполненных к настоящему времени горных работ и связанная с этим хорошая обнаженность рудных тел и вмещающих их пород, доступность каменного материала, наряду с разнообразием состава руд и слабым метаморфизмом отложений делают Жайремский рудный узел уникальным полигоном для изучения процессов рудогенеза в осадочных толщах. Современные аналитические возможности и развитие геологических знаний позволяют надеяться на скорый прогресс в понимании генетической сути этой группы месторождений и их места в ряду родственных объектов.

### **Методы и подходы, использованные в ходе выполнения Проекта:**

Исследования выполнены комплексом современных методов, включающих в себя полевой сбор и документация каменного материала на месторождениях Урала и Казахстана, подготовку эталонных и рабочих коллекций марганцевых пород (руд) и вмещающих их отложений, выполнение аналитических исследований, обобщение и интерпретация полученных данных. Исполнители проекта стремились проводить комплексные работы, в которых результаты полевых и лабораторных исследований были как можно полнее взаимосвязаны друг с другом и служили добротной фактурной базой для дальнейших генетических построений.

Минералогическое изучение марганцевых пород выполнено методами кристаллооптических, иммерсионных, рентгеноструктурных, микронзондовых и ИК-спектроскопических исследований. Работы проведены на современном оборудовании с использованием аналитических возможностей ресурсных центров Санкт-Петербургского государственного университета «Рентгенодифракционные методы исследования», «Микроскопии и микроанализа» и «Геомодель». Использование новейшего оборудования позволило резко повысить производительность работ, их качество и информативность. Резко возросли локальность исследований, достоверность, точность и воспроизводимость анализов.

Изучение геохимии марганцевых пород выполнено несколькими методами. Закономерности распределения главных петрогенных элементов (Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, P) проанализированы рентгеноспектральным флуоресцентным методом, редких и редкоземельных элементов (As, Ba, Be, Co, Cr, Cs, Cu, Ga, Ge, Hf, Mo, Nb, Ni, Pb, Rb, Sb, Sn, Sr, Ta, Th, V, U, W, Y, Zn, Zr и La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb и Lu) – методом ИСП-МС. Для выполнения геохимических исследований использованы аналитические возможности ВСЕГЕИ, ИМин УрО РАН, ГЕОХИ РАН.

Изучение изотопного состава углерода и кислорода карбонатов марганцевых пород проведено масс-спектрометрическим методом в лаборатории геохимии изотопов и геохронологии ГИН РАН.

### **Участие в 2016 – 2018 гг. в научных мероприятиях по тематике Проекта:**

1) Металлогения древних и современных океанов – 2016. От минералогенеза к месторождениям. XXII молодежная научная школа. Место проведения: г. Миасс Челябинской области, Институт Минералогии УрО РАН. Время проведения: 25–29 апреля 2016 г. Тип доклада: приглашенный пленарный доклад Брусницын А.И., Старикова Е.В., Жуков И.Г. «Минералогия марганцевоносных метаосадков Урала: петрологические и геологические приложения».

2) Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии (Юшкинские чтения – 2016). Минералогический семинар с международным участием посвященный памяти академика Н.П. Юшкина. Место проведения: г. Сыктывкар, республика Коми, Институт Геологии КНЦ УрО РАН. Время проведения: 17 – 20 мая 2016 г. Тип доклада: устный доклад Брусницын А.И., Старикова Е.В., Игнатова М.В. «Минералогия марганцевоносных метаосадков севера Урала»

3) Осадочные комплексы Урала и прилегающих регионов и их минералогия. 11-е уральское литологическое совещание. Место проведения: Екатеринбург, Институт геологии и геохимии им. акад. А.Н. Заварицкого. Время проведения: 21–25 октября 2016 г. Тип доклада: устный доклад Брусницын А.И., Жуков И.Г. «Оксидно-силикатные марганцевые отложения в яшмах Южного Урала: минералогия, геохимия и условия образования»

4) Металлогения древних и современных океанов – 2017. Дифференциация и причины разнообразия рудных месторождений. XXIII молодежная научная школа. Место проведения: г. Миасс Челябинской области, Институт Минералогии УрО РАН. Время проведения: 24–28 апреля 2017 г. Тип доклада: приглашенный пленарный доклад Брусницын А.И., Перова Е.Н., О.С. Верещагин, Е.Ф. Летникова, С.И. Школьник, А.В. Иванов «Стратиформные свинцово-цинковые, баритовые и железо-марганцевые руды Жайремского рудного узла (Центральный Казахстан): условия залегания, состав, генезис».

5) 200 лет РМО. Юбилейный съезд Российского минералогического общества. Место проведения Санкт-Петербург, Горный университет. 10–13 октября 2017 г. Тип доклада: устный доклад Брусницын А.И., Перова Е.Н., Верещагин О.С. «Генетическая минералогия рудоносных осадочных комплексов на примере Fe–Mn и Ba–Pb–Zn месторождений Центрального Казахстана».

6) Минералогия Казахстана. Международная научно-практическая конференция. Место проведения: Алма-Ата, Институт Геологических наук им. К.И. Сатпаева. 21–22 сентября 2017. Тип доклада устный: Брусницын А.И. «Модель генезиса стратиформных Ba–Pb–Zn и Fe–Mn руд Жайремского рудного узла, Центральный Казахстан».

7) Минералогия Казахстана. Международная научно-практическая конференция. Место проведения: Алма-Ата, Институт Геологических наук им. К.И. Сатпаева. 21–22 сентября 2017. Тип доклада устный: Перова Е.Н. «Редкие минералы марганцевых руд месторождения Жомарт»

8) Металлогения древних и современных океанов – 2018. Вулканизм и рудообразование. XXIV научная молодежная школа имени профессор В.В. Зайкова. Миасс: ИМинУрО РАН. 23–27 апреля, 2018. Тип доклада устный: Брусницын А.И., Перова Е.Н., Верещагин О.С., Бритвин С.Н., Платонова Н.В., Шиловских В.В. «Генетическая минералогия марганцевых руд месторождения Ушкатын-III, Центральный Казахстан».

9) Металлогения древних и современных океанов – 2018. Вулканизм и рудообразование. XXIV научная молодежная школа имени профессор В.В. Зайкова. Миасс: ИМинУрО РАН. 23–27 апреля, 2018. Тип доклада стендовый: Перова Е.Н., Власенко Н.А., Верещагин О.С. «Арсенаты и ванадаты железо-марганцевого месторождения Жомарт (Центральный Казахстан)».

### **Участие в 2017 году в экспедициях по тематике Проекта, которые проводились при финансовой поддержке Фонда:**

Средства настоящего Проекта были использованы на проведения трех полевых выездов:

1) Гагарское месторождение силикатных марганцевых пород на Среднем Урале; июнь 2017 года.

2) Железо-марганцевые и полиметаллические месторождения Жайремского рудного узла в Центральном Казахстане: Ушкатын-III, Жомарт, Западный и Дальнезападный Жайрем; сентябрь 2017.

3) Железо-марганцевые и полиметаллические месторождения Жайремского рудного узла в Центральном Казахстане: Ушкатын-III, Жомарт, Западный и Дальнезападный Жайрем; сентябрь 2018.

### **Практическое использование.**

Изучен минеральный состав марганцевых пород (руд) большого числа месторождений Урала и других регионов. Эти сведения представляют практическую ценность при разработке технологии обогащения марганцевых руд, определения стратегии изучения регионов на марганцевые рудопроявления и месторождения.

### **Публикации по итогам проекта.**

#### **Опубликованные**

*Brusnitsyn A.I., Starikova E.V., Zhukov I.G.* Mineralogy of low grade metamorphosed manganese sediments of the Urals: Petrological and geological applications // *Ore Geology Review*, 2017. Vol. 85. P. 140–152.

*Брусницын А.И., Кулешов В.Н., Перова Е.Н., Зайцев А.Н.* Карбонатные железомарганцевые метаосадки Собской площади Полярного Урала: условия залегания, состав, генезис // *Литология и полезные ископаемые*, 2017. № 3. 219–242.

*Брусницын А.И., Жуков И.Г.* Геохимия и модель формирования марганценосных отложений в яшмах Южного Урала // *Литология и полезные ископаемые*, 2018. № 1. С. 17–40.

*Брусницын А.И., Белогуб Е.В., Платонова Н.В., Шиловских В.В., Жуков И.Г.* Алюминий-магнезиальная разновидность кариопилита из гётит-неоокит-родохрозитовых руд Мазульского марганцевого месторождения (Красноярский Край) // *Записки Российского минералогического общества*, 2018. № 6. С. 90–103.

*Брусницын А.И., Старикова Е.В., Жуков И.Г.* Месторождения метаманганолитов Урала // *Минералогия*, 2016. № 3. С. 1–29.

*Брусницын А.И., Перова Е.Н., Верещагин О.С., Бритвин С.Н., Летникова Е.Ф., Школьник С.И., Иванов А.В.* Барит-свинцово-цинковые и железо-марганцевые месторождения Жайремского рудного узла: геологическая экскурсия в Центральный Казахстан // *Минералогия*, 2018. № 4. С. 82–92.

*Кулешов В.Н., Жуков И.Г., Брусницын А.И.* Изотопные ( $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta^{18}\text{O}$ ) и генетические особенности карбонатов марганца Мазульского месторождения (Красноярский край) // *Литология и полезные ископаемые*, 2017. № 1. 60–71.

*Старикова Е.В., Кулешов В.Н.* Изотопный состав ( $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta^{18}\text{O}$ ) и генезис карбонатов Фаменской марганценосной формации Пай-Хоя // *Литология и полезные ископаемые*, 2016. № 3. С. 233–258.

*Брусницын А.И., Старикова Е.В., Жуков И.Г.* Минералогия марганцевоносных метаосадков Урала: петрологические и геологические приложения // *Металлогения древних и современных океанов – 2016. От минералогенеза к месторождениям. Миасс: ИМинУрО РАН*, 2016. С. 51–57.

*Брусницын А.И., Старикова Е.В., Игнатова М.В.* Минералогия марганцевоносных метаосадков севера Урала // *Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии (Юшкинские чтения – 2016). 17–20 мая 2016. Сыктывкар: ИГ КНЦ УрО РАН*, 2016. С. 27–28.

*Брусницын А.И., Жуков И.Г.* Оксидно-силикатные марганцевые отложения в яшмах Южного Урала: минералогия, геохимия и условия образования // *Осадочные комплексы Урала и прилегающих регионов и их минералогия. Материалы 11 уральского литологического совещания. Екатеринбург ИГГ УрО РАН*, 2016. С. 41–44.

*Брусницын А.И., Перова Е.Н., Верещагин О.С., Летникова Е.Ф., Школьник С.И., Иванов А.В.* Стратиформные свинцово-цинковые и железо-марганцевые руды Жайремского рудного узла (Центральный Казахстан): условия залегания, состав, генезис // *Металлогения древних и современных океанов – 2017. Дифференциация и причины разнообразия рудных месторождений. Материалы XXIII научной молодежной школы. Миасс: ИМинУрО РАН*, 2017. С. 90–94.

*Брусницын А.И.* Модель генезиса стратиформных  $\text{Ba-Pb-Zn}$  и  $\text{Fe-Mn}$  руд Жайремского рудного узла, Центральный Казахстан // *Минералогия Казахстана*.



Материалы международной научно-практической конференции, посвященной 90-летию со дня рождения академика Ш.Есенова. Алма-Ата: Институт геологических наук им. К.И. Сатпаева, 2017. С. 127–129.

*Брусницын А.И., Перова Е.Н., Верещагин О.С.* Генетическая минералогия рудоносных осадочных комплексов на примере Fe–Mn и Ba–Pb–Zn месторождений Центрального Казахстана // Юбилейный съезд Российского минералогического общества «200 лет РМО». Материалы международной научной конференции. Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский горный университет, 2017. С. 171–173.

*Брусницын А.И., Перова Е.Н., Верещагин О.С., Бритвин С.Н., Платонова Н.В., Шиловских В.В.* Генетическая минералогия марганцевых руд месторождения Ушкатын-III, Центральный Казахстан // Металлогения древних и современных океанов – 2018. Вулканизм и рудообразование. Материалы XXIV научной молодежной школы имени профессор В.В. Зайкова. Миасс: ИМинУрО РАН, 2018. С. 67–70.

*Брусницын А.И., Перова Е.Н., Верещагин О.С., Бритвин С.Н., Платонова Н.В., Шиловских В.В.* Генетическая минералогия марганцевых руд месторождения Ушкатын-III, Центральный Казахстан // Металлогения древних и современных океанов – 2018. Вулканизм и рудообразование. Материалы XXIV научной молодежной школы имени профессор В.В. Зайкова. Миасс: ИМинУрО РАН, 2018. С. 67–70.

*Перова Е.Н.* Редкие минералы марганцевых руд месторождения Жомарт // Минерагения Казахстана. Материалы международной научно-практической конференции, посвященной 90-летию со дня рождения академика Ш.Есенова. Алма-Ата, Институт Геологических наук им. К.И. Сатпаева. 2017. С. 124–127.

*Перова Е.Н., Власенко Н.А., Верещагин О.С.* Арсенаты и ванадаты железомарганцевого месторождения Жомарт (Центральный Казахстан) // Металлогения древних и современных океанов – 2018. Вулканизм и рудообразование. Материалы XXIV научной молодежной школы имени профессор В.В.Зайкова. Миасс: ИМинУрО РАН, 2018. С. 70–73.

***Подготовленные к печати:***

*Брусницын А.И., Старикова Е.В., Игнатова М.В., Кулешов В.Н.* Проявление Надэяхинское (Пай-Хой, Россия) как пример железо-марганцевых метаосадков в углеродистых доломитсодержащих сланцах // Литология и полезные ископаемые, 2019. № 1 (принято в печать).

*Брусницын А.И., Летникова Е.Ф., Жуков И.Г.* Геохимия марганценосных отложений палеовулканогенных комплексов Южного Урала // Литосфера, 2019 (принята в печать).

*Брусницын А.И., Летникова Е.Ф., Жуков И.Г.* Геохимия редких и редкоземельных элементов в марганценосных отложениях Полярного Урала и Пай-Хоя // Литология и полезные ископаемые, 2019. (принято в печать).