

**ПАРАГЕНЕЗИСЫ МАРГАНЦЕВЫХ МИНЕРАЛОВ – ПОКАЗАТЕЛИ
ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ УСЛОВИЙ МЕТАМОРФИЗМА
МЕТАЛЛОНОСНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ**

В.Т. Казаченко, В.В. Киселев

Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, г. Владивосток

Рассмотрены фазовые взаимоотношения в системе $MnO-FeO-SiO_2-O_2$. На диаграмме $\log f_{O_2}-T$ выделено пять полей (ограниченных линиями равновесий оксидов марганца и железа), которым отвечают пять минеральных фаций (в порядке возрастания фугитивности кислорода): манганозит-магнетитовая, гаусманит-магнетитовая, гаусманит-гематитовая, биксбиит-гематитовая и пиролюзит-гематитовая. Минеральные фации подразделены на субфации с использованием равновесий оксидов и силикатов марганца и железа.

Фугитивность кислорода при метаморфизме и, таким образом, фациальная принадлежность марганцевых руд и богатых марганцем пород в общем случае определяется количественным соотношением марганца, железа и кремния, а также степенью окисленности исходных отложений.

Одним из важнейших аспектов изучения генезиса метаморфизованных осадочных и гидротермально-осадочных марганцевых и иных, содержащих марганцевые минералы, месторождений является выяснение режима фугитивности кислорода при метаморфизме и его влияния на минералогию и минеральные ассоциации руд. Для решения этих задач авторами в данной статье предлагается система минеральных фаций и субфаций, позволяющая сопоставлять минеральные ассоциации марганцевых руд по фугитивности кислорода. Кроме того, рассмотрены возможные способы определения обстановки (пелагической, окраинноморской и др.), в которой происходило накопление исходных металлоносных отложений.

Ключевые слова: марганцевые руды, метаморфизм, ассоциации, фугитивность кислорода, минеральные фации.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из важнейших аспектов изучения генезиса метаморфизованных осадочных и гидротермально-осадочных марганцевых и иных, содержащих марганцевые минералы, месторождений является выяснение режима фугитивности кислорода при метаморфизме и его влияния на минералогию и минеральные ассоциации руд. Количественное определение фугитивности кислорода связано с определенными трудностями из-за отсутствия или недостоверности термодинамических данных для многих марганцевых минералов, особенно силикатов и алюмосиликатов, а также изменчивости их состава в отношении многих компонентов. Авторы в данной статье предлагают систему минеральных фаций и субфаций, базирующуюся на анализе природных парагенезисов и позволяющую сопоставлять минеральные ассоциации марганцевых руд по фациальной принад-

лежности, а при известных температуре и давлении – и по окислительно-восстановительным условиям метаморфизма. Кроме того, рассмотрены возможные способы сопоставления метаморфизованных марганцевых руд по окислительно-восстановительным условиям диагенеза исходных металлоносных отложений.

**МИНЕРАЛЬНЫЕ ФАЦИИ ПО f_{O_2} В СИСТЕМЕ
 $MnO-FeO-O_2-SiO_2$**

Фазовые взаимоотношения в системах $MnO-O_2$ и $FeO-O_2$ в зависимости от фугитивности кислорода хорошо изучены экспериментальными методами. Положение линий равновесий минералов этих систем (манганозита, гаусманита, биксбиита и пиролюзита, а также магнетита и гематита) в координатах $\log f_{O_2}-T$, заимствованное из литературных источников [1, 7] и показанное на рис. 1 (1, 3 и 7, 8), можно использовать для выделения минеральных фаций (в

порядке возрастания f_{O_2}): манганозит-магнетитовой, гаусманит-магнетитовой, гаусманит-гематитовой, биксбиит-гематитовой и пиролюзит-гематитовой.

Верхней границей манганозит-магнетитовой фации является линия равновесия манганозита и гаусманита (рис. 1). Гаусманит-магнетитовой фации отвечает часть поля устойчивости гаусманита, ограниченная сверху линией равновесия магнетита и гематита, а гаусманит-гематитовой – остальная часть этого поля. Биксбиит-гематитовой и пиролюзит-гематитовой фациям отвечают поля устойчивости соответствующих оксидов марганца. Минеральный состав природных

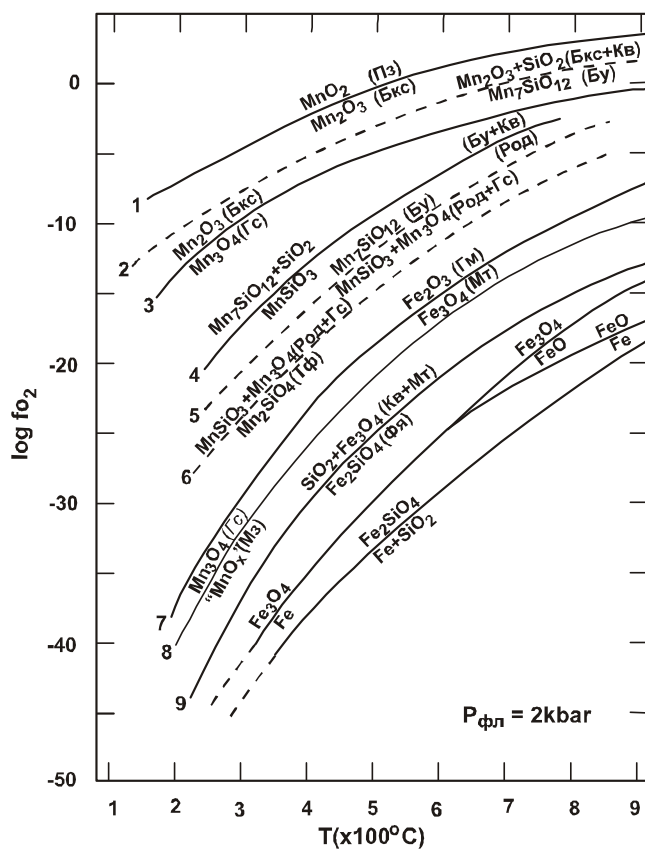


Рис. 1. Положение линий некоторых равновесий в системе $MnO-FeO-O_2-SiO_2$ на диаграмме $\log f_{O_2} - T$, по [1 и др. 7] (пояснения в тексте).

ассоциаций в отношении оксидов марганца и железа (табл. 1, 2) хорошо согласуется с набором и последовательностью линий (1,3 и 7,8) на рис.1.

В системе $MnO-O_2-SiO_2$ к перечисленным выше оксидам марганца добавляются браунит, тефроит, родонит (пироксмангит) и кварц. Реакции с участием этих минералов, протекающие в кремнийсодержащих марганцевых рудах и породах с изменением фугитивности кислорода, можно определить из треугольной диаграммы $MnO-SiO_2-Mn_2O_3$, если вынести на нее природные ассоциации, как это сделано на рис. 2. Свойства этой диаграммы таковы, что треугольникам из коннод, а также коннодам на стороне $MnO-Mn_2O_3$ отвечают все возможные линии равновесий в координатах $\log f_{O_2} - T$. Из нее видно, что, наряду с упомянутыми выше линиями равновесий манганозита и гаусманита, гаусманита и биксбиита, на рис.1 должны присутствовать линии, отвечающие реакции разложения тефроита на родонит и гаусманит (6), образования браунита за счет родонита и гаусманита (5), разложения родонита на браунит и кварц (4) и браунита на биксбиит и кварц (2). Линия 2 должна располагаться в поле устойчивости биксбиита,

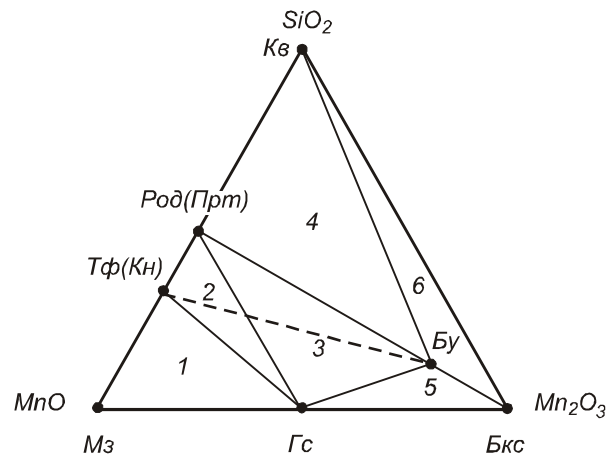


Рис. 2. Парагенезисы манганозит-магнетитовой, гаусманит-магнетитовой, гаусманит-гематитовой и биксбиит-гематитовой фаций на диаграмме $MnO-Mn_2O_3-SiO_2$ (пояснения в тексте).

Принятые сокращения: Аб – альбит, Акс – аксинит, Ал – аллеганит, Ам – амфибол, Анд – андрадит, Ап – апатит, Ард – арденнит, Би – биотит, Бкс – биксбиит, Бст – бустамит, Бт – барит, Бу – браунит, Вр – виридин, Гед – геденбергит, Гм – гематит, Глс – галаксит, Гр – гранат, Гс – гаусманит, Гх – глаукохромит, Ди – диопсид, Ка – карбонат, Кв – кварц, Кн – кнебелит, Кпи – клинопироксен, Кпш – калиевый полевоый шпат, Мз – манганозит, Мнф – манганofilлит, Мт – магнетит, Му – мусковит, Опи – ортопироксен, Пе – пьомонтит, Пек – пектолит, Пз – пиролюзит, Пи – пироксен, Пл – плагиоклаз, Пм – пумпеллиит, Пр – пренит, Прт – пироксмангит, Прс – пиросмалит, Прф – пирофанит, Пс – парсеттенсит, Род – родонит, Рх – родохрозит, Сл – слюда, Сн – сонолит, Сс – сюрсассит, Ср – серицит, Спес – спессартин, Тир – тиродит, Тл – тальк, Тр – тремолит, Тф – тефроит, Тц – тинценит, Фг – флогопит, Фд – фриделит, Фл – флюорит, Фн – фенгит, Фя – фаялит, Хл – хлорит, Як – яacobит, р-р – раствор, f – фугитивность, $P_{фл}$ – флюидное давление, T – температура, X – мольная доля.

так как этот минерал участвует в соответствующем равновесии. Ее положение для давления 1 кбар рассчитано С. Дасгуптой с соавторами [17] (рис. 3) и удовлетворяет этому условию. Линии реакций 4, 5 и 6 должны располагаться в поле устойчивости гаусманита, в показанной на рисунке 1 последовательности. У некоторых авторов [13] на подобной диаграмме показана линия равновесия родонита с гаусманитом и кварцем и совпадающая с ней линия равновесия тефроита с гаусманитом и кварцем, которые на самом деле метастабильны. Этим линиям на рисунке 2 должны были бы отвечать треугольники "родонит-гаусманит-кварц" и "тефроит-гаусманит-кварц". Однако обзор литературных данных свидетельствует о том, что в реальных условиях ассоциации "гаусманит + кварц", "гаусманит + родонит + кварц", "тефроит + кварц" и "тефроит + гаусманит + кварц" неустойчивы. Вместо них присутствуют ассоциации "родонит + гаусманит + тефроит" и "родонит + браунит + кварц". Поэтому можно утверждать, что в результате разложения тефроита образуются не родонит и кварц, а родонит и гаусманит, а при разложении ро-

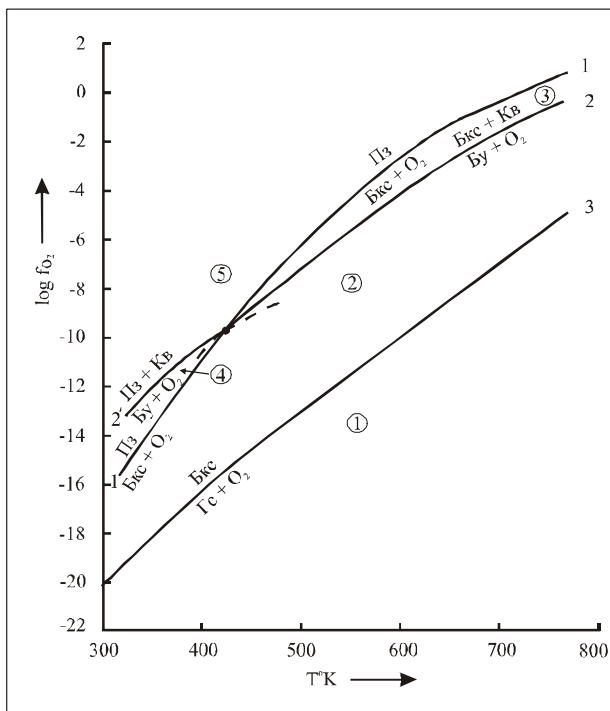


Рис. 3. Расположение линий некоторых равновесий в области высокой f_{O_2} при общем давлении 1 кбар, по данным С. Дасгупты с соавторами [17].

Цифры в кружках: 1 – гаусманит-гематитовая фация; 2, 3 – браунит-биксбиитовая (2) и биксбиит-кварцевая (3) субфации биксбиит-гематитовой фации; 4, 5 – браунит-пирролюзитовая (4) и пирролюзит-кварцевая (5) субфации пирролюзит-гематитовой фации.

донита вместо гаусманит-кварцевой ассоциации возникает браунит-кварцевая.

Две альтернативные конноды (рис. 2) "родонит-гаусманит" и "тефроит-браунит" (показана пунктиром) свидетельствуют о существовании в координатах $\log f_{O_2} - T$ линий равновесий "тефроит + $O_2 \leftrightarrow$ родонит + гаусманит", "родонит + гаусманит + $O_2 \leftrightarrow$ браунит" или (вместо них) "тефроит + гаусманит + $O_2 \leftrightarrow$ браунит" и "тефроит + $O_2 \leftrightarrow$ родонит + браунит", соответственно. Таким образом, от того, какая ассоциация – родонит-гаусманитовая или тефроит-браунитовая – устойчива в природных условиях, существенно зависит последовательность химических превращений с возрастанием фугитивности кислорода (тефроит \rightarrow гаусманит + родонит, родонит + гаусманит \rightarrow браунит, родонит \rightarrow браунит + кварц или гаусманит + тефроит \rightarrow браунит, тефроит \rightarrow браунит + родонит, родонит \rightarrow браунит + кварц, соответственно). Можно считать достоверно установленным существование родонит-гаусманитовой ассоциации – она распространена в марганцевых рудах Индии, Альп [26], Австралии [11] и других регионов (табл. 2). Тефроит-браунитовая ассоциация, согласно И. Абс-Вюрмбаха с соавторами [5], почти никогда не встречается в природных образованиях, за исключением марганцевых руд Пароса (Греция). Ее существование можно объяснить только выклиниванием поля родонит-гаусманитовой ассоциации с изменением температуры или давления, то есть наличием неинвариантной точки в координатах $\log f_{O_2} - T$ или $\log f_{O_2} - P$. Согласно более поздним исследованиям И. Абс-Вюрмбаха и Т. Петерса [6], такая точка существует в области относительно высокого давления (рис. 4). Если это так, то последнее при умеренной температуре превышает 3 кбар (и, вероятно, значительно), потому что в марганцевых рудах Альп при этом давлении и температуре $420^\circ C$ еще устойчива родонит-гаусманитовая ассоциация [26]. Однако правильность выделения парагенезисов марганцевых руд Пароса [5, 24] и, таким образом, существование тефроит-браунитовой ассоциации, по меньшей мере, вызывает сомнение хотя бы потому, что наряду с последней указывалась тефроит-кварцевая. Ее присутствие означает распад родонита на тефроит и кварц с изменением температуры или давления, что противоречит как эмпирическому материалу, так и экспериментальным данным [8, 19, 23, и др.].

Линии равновесий с участием кремнийсодержащих минералов можно использовать для выделения субфаций. На диаграмме (рис. 2) видны парагенезисы манганозит-магнетитовой, гаусманит-магнетитовой, гаусманит-гематитовой и биксбиит-гема-

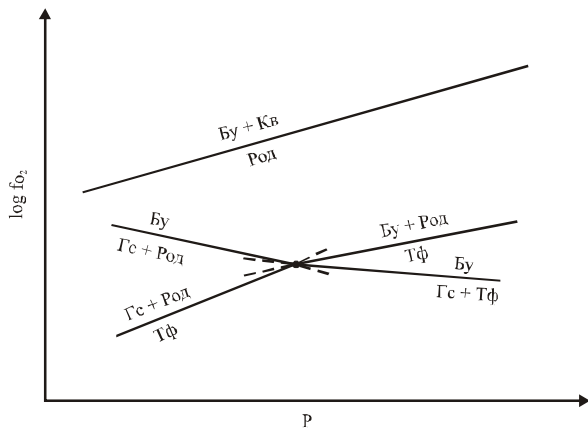


Рис 4. Схематическая изотермическая диаграмма $\log f_{O_2}$ - P для части системы Mn-Si-O, по И. Абс-Вюрмбаху [6].

титовой фаций при относительно невысоком (≤ 3 кбар) давлении. Конноды "манганозит-гаусманит", "гаусманит-биксбиит" и, соответственно, треугольники 1 и 5 отвечают линиям равновесий 8 и 3 на рис. 1.

Таким образом, манганозит-гаусманитовая (\pm тефроит, кнебелит) и гаусманит-биксбиитовая (\pm браунит) ассоциации являются показателями граничных по f_{O_2} условий между манганозит-магнетитовой и гаусманит-магнетитовой, гаусманит-гематитовой и биксбиит-гематитовой фациями, соответственно.

Точке манганозита отвечает весь интервал f_{O_2} в пределах манганозит-магнетитовой фации, точке гаусманита – в пределах гаусманит-магнетитовой и гаусманит-гематитовой фаций, а точке биксбиита – в пределах биксбиит-гематитовой фации.

К манганозит-магнетитовой фации относятся парагенезисы "MnO-SiO₂" – стороны диаграммы. В ней можно выделить две субфации – фаялитовую и кварц-магнетитовую, границей которых является линия 9 (рис. 1) распада фаялита на магнетит и кварц. Гаусманит-магнетитовой фации отвечают конноды "гаусманит-тефроит", "тефроит-родонит (пироксмангит)" и "родонит (пироксмангит)-кварц".

В гаусманит-гематитовой фации можно выделить четыре субфации – родонит-тефроитовую, родонит-гаусманитовую, родонит-браунитовую и браунит-кварцевую, которым на рис. 1 отвечают поля между линиями 7 и 6, 6 и 5, 5 и 4, 4 и 3, соответственно. На рисунке 2 границе между родонит-тефроитовой и родонит-гаусманитовой субфациями соответствует гаусманит-тефроит-родонитовая (пироксмангитовая) ассоциация (2), между родонит-гаусманитовой и родонит-браунитовой – родонит (пироксмангит)-гаусманит-браунитовая (3), а между родонит-

браунитовой и браунит-кварцевой – родонит (пироксмангит)-браунит-кварцевая (4).

Родонит-тефроитовой субфации отвечают те же парагенезисы, что и гаусманит-магнетитовой фации.

К родонит-гаусманитовой субфации относятся гаусманит-родонитовая (пироксмангитовая) и родонит (пироксмангит)-кварцевая ассоциации, к родонит-браунитовой – гаусманит-браунитовая, родонит (пироксмангит)-браунитовая и родонит (пироксмангит)-кварцевая. Браунит-кварцевой субфации отвечают парагенезисы "браунит + гаусманит" и "браунит + кварц".

В биксбиит-гематитовой фации можно выделить две субфации – браунит-биксбиитовую и биксбиит-кварцевую. Первой субфации на рис. 2 отвечают конноды "биксбиит-браунит" и "браунит-кварц", второй – "биксбиит-кварц", а границе между этими субфациями – треугольник 6, которому соответствует линия 2 (на рис. 1) распада браунита на биксбиит и кварц.

В марганцевых рудах Индии присутствуют ассоциации так называемых "хлоритовой" и "биотитовой" ступеней метаморфизма (табл. 2), содержащие одновременно пирролюзит и браунит, что, согласно взаимному расположению линий равновесий 1 и 2 на рис. 1, невозможно. Это противоречие можно объяснить экзогенной природой пирролюзита. Однако присутствие в парагенезисах "хлоритовой" ступени пирролюзита при отсутствии биксбиита делает более вероятным предположение о выклинивании поля устойчивости последнего, то есть о существовании неинвариантной точки в области относительно низких значений температуры. В результате этого линия равновесия "браунит \leftrightarrow биксбиит+кварц" (2 на рис. 1) в низкотемпературной области становится метастабильной. Вместо неё стабильна линия равновесия "браунит \leftrightarrow пирролюзит+кварц". Соответственно, и браунит в этой области распадается не на биксбиит и кварц, а на пирролюзит и кварц. Наличие такой неинвариантной точки (127°C, $\log f_{O_2} = -9,8$, $P=1$ кбар) и положение связанных с нею линий равновесий определены с помощью термодинамических расчетов С. Дасгуптой с соавторами [17] (рис. 3). Эти линии не показаны на рис. 1, так как температурные условия их стабильности при невысоком давлении отвечают диагенезу и начальным стадиям метаморфизма.

Таким образом, в пирролюзит-гематитовой фации можно выделить две субфации в порядке возрастания f_{O_2} (рис. 3) – браунит-пирролюзитовую, только в области невысоких значений температуры (поле 4), и пирролюзит-кварцевую (поле 5), границей между которыми является линия распада браунита на пирролюзит и кварц (2').

В железосодержащей системе в перечисленных выше парагенезисах могут присутствовать магнетит или гематит (в зависимости от фациальной принадлежности), а также якобит. Из диаграммы (рис. 5), базирующейся на природных парагенезисах (см. табл. 2) и обладающей теми же свойствами, что и диаграмма (рис. 2), видно, что якобит образуется в результате реакции "магнетит+манганозит+O₂ → якобит" (треугольник 2). Возможными реакциями распада якобсита являются следующие: якобит+O₂ → гаусманит+гематит, якобит+O₂ → гематит+биксбиит или якобит+O₂ → гематит+пирролизит. Последнюю реакцию следует сразу исключить, поскольку в природе распространены гематит-гаусманитовая и якобит-гематит-гаусманитовая ассоциации (табл. 2), присутствие которых свидетельствует о разложении якобсита на гематит и гаусманит, и, кроме того, для марганцевых руд Намибии и Бразилии указывалась альтернативная им ассоциация якобсита, биксбиита и гаусманита [12, 31]. Эти сведения о присутствии в природных образованиях альтернативных ассоциаций, отвечающих реакциям разложения якобсита на гаусманит и гематит, гаусманит и биксбиит, означают или существование невариантной точки, или неправомерность выделения якобит-биксбиит-гаусманитовой ассоциации. Последнее предположение представляется наиболее вероятным, так как известно, что гаусманит-гематитовая ассоциация устойчива в широком диапазоне температуры и давления [11, 16, 17]. Якобит встречается в парагенезисах кварц-магнетитовой субфации и гаусманит-гематитовой фации (табл. 2), почти до верхней границы последней (парагенезис Як+Бу+Кв), или, возможно, даже в ассоциациях браунит-биксбиитовой субфации. Этот минерал с повышением f_{O_2} сменяет устойчивый в условиях фаялитовой субфации парагенезис манганозита и магнетита в результате реакции $Mz+Mt+O_2 \rightarrow Як$, а в поле браунит-кварцевой, а при определенных условиях, возможно, в поле браунит-биксбиитовой субфации распадается на гаусманит и гематит ($Як+O_2 \rightarrow Гс+Гм$) или на биксбиит и гематит, соответственно.

Гаусманит-гематитовая ассоциация, как следует из сказанного выше, устойчива в узком поле, ограниченном снизу линией распада якобсита на гаусманит и гематит, а сверху – линией равновесия гаусманита и биксбиита. Ее присутствие является показателем высокой фугитивности кислорода (браунит-кварцевая субфация). В природе эта ассоциация, в отличие от браунит-гематитовой, встречается относительно редко.

Родонит-магнетитовая ассоциация в условиях фаялитовой субфации вероятно является "запрещен-

ной". Это связано с устойчивостью полного ряда составов кнебелита (от тефроита до фаялита) и, соответственно, ассоциаций "фаялит (манганфаялит)-пироксеноид" и "фаялит (манганфаялит)-магнетит". В связи с этим оказывается "разрешенной" и ассоциация "фаялит-пироксеноид-кварц".

Распад фаялита на границе фаялитовой и кварц-магнетитовой субфаций приводит к появлению сначала ассоциаций "кварц-манганфаялит-магнетит" и "кварц-манганфаялит-пироксеноид". По мере дальнейшего возрастания фугитивности кислорода возрастает марганцовистость минералов и уменьшается поле последней ассоциации вплоть до ее исчезновения, в результате чего становится устойчивым парагенезис кварца, родонита и магнетита, а также родонита, кнебелита и магнетита (вплоть до границы гаусманит-магнетитовой и гаусманит-гематитовой фаций).

Фазовые взаимоотношения оксидов марганца и железа показаны на диаграмме (рис. 5), построенной с учетом природных ассоциаций. Путем ее сопоставления с диаграммой (рис. 1) можно убедиться, что нижней части манганозит-магнетитовой фации (фаялитовой и части кварц-магнетитовой субфаций) отвечает коннода "манганозит-магнетит", верхней части – конноды "якобит-манганозит" и "якобит-магнетит", а границе между ними – треугольник "манганозит-магнетит-якобит" (2). Граничным условиям манганозит-магнетитовой и гаусманит-магнетитовой фаций соответствует ассоциация "манганозит+гаусманит ±якобит" (4).

К гаусманит-магнетитовой фации относятся конноды "якобит-гаусманит" и "якобит-магнетит". Ее верхняя граница представлена треугольником "магнетит-гематит ±якобит" (3).

Гаусманит-гематитовая фация представлена коннодами "якобит-гематит" и "якобит-гаусманит"

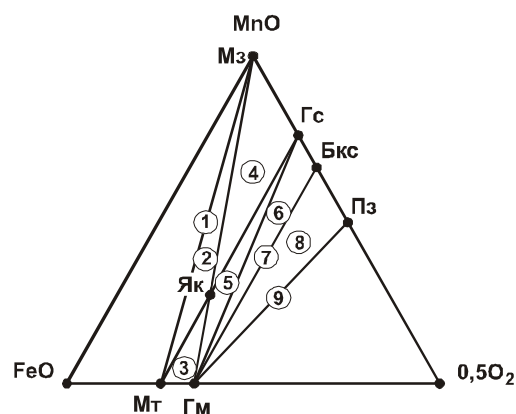


Рис. 5. Фазовые взаимоотношения оксидов марганца и железа (пояснения в тексте).

(вплоть до верхней части браунит-кварцевой субфации), а также коннодой "гаусманит-гематит" (верхняя часть браунит-кварцевой субфации). Верхней границе устойчивости якобитсодержащих парагенезисов отвечает треугольник "якобит-гаусманит-гематит" (5).

Граничным условиям гаусманит-гематитовой и биксбиит-гематитовой фаций соответствует ассоциация "гаусманит+биксбиит±гематит" (6).

Биксбиит-гематитовой и пиролюзит-гематитовой фациям отвечают одноименные конноды, а границе между ними – ассоциация "пиролюзит+биксбиит±гематит"(8).

Следует заметить, что в области с относительно высоким отношением марганца к железу (выше линии, проходящей через точки "0,5O₂" и "Як") гаусманит-магнетитовая и гаусманит-гематитовая фации представлены одной и той же коннодой – "якобит-гаусманит". Соответственно, отсутствует и треугольник, отвечающий границе этих фаций. В области с низким отношением манганозит-магнетитовая и гаусманит-магнетитовая фации также представлены одной коннодой – "якобит-магнетит". Это означает, что в данной системе нет устойчивых ассоциаций, позволяющих различать гаусманит-магнетитовую и гаусманит-гематитовую фации, с одной стороны, и манганозит-магнетитовую и гаусманит-магнетитовую – с другой, в соответствующих областях состава.

Парагенезисы выделенных фаций и субфаций приведены в таблице 1. Как видно из таблицы 2, среди большого количества помещенных в ней парагенезисов нет запрещенных ассоциаций, что свидетельствует о том, что минеральные фации, субфации и свойственные им парагенезисы выделены правильно.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ ПРИЗНАКИ ФАЦИАЛЬНОЙ ПРИНАДЛЕЖНОСТИ ПАРАГЕНЕЗИСОВ

Существенную помощь в определении фациальной принадлежности пород и руд при отсутствии "индикаторных" ассоциаций могут оказать такие признаки, как присутствие силикатов или алюмосиликатов трехвалентного железа, уровень содержания в силикатах и алюмосиликатах двухвалентного железа, двух-, и трехвалентного марганца, присутствие в ассоциациях силикатов и алюмосиликатов Mn²⁺, Mn²⁺ и Mn³⁺ или только Mn³⁺, присутствие магнетита, якобсита и уровень содержания в магнетите якобитового, а в якобите – магнетитового или гаусманитового минералов, присутствие сульфидов или сульфатов. Чтобы можно было использовать эти признаки, необходимо увязать их с приведенной выше схемой фаций и субфаций. Это можно сделать на основе некоторых рассуждений, эмпирического материала по

природным ассоциациям и составам минералов, а также путем использования некоторых ранее опубликованных материалов авторы.

Можно принять без большой ошибки, что силикаты двухвалентного железа нестабильны выше линии распада геденбергита на андрадит, магнетит и кварц в соответствии с реакцией: $9 \text{CaFeSi}_2\text{O}_6(\text{Гед}) + 29 \text{O}_2(\text{p-p}) \rightarrow 3 \text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{Анд}) + \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{Мт}) + 9 \text{SiO}_2(\text{Кв})$. Эта линия должна располагаться в поле кварц-магнетитовой субфации (рис. 1). Ее положение в координатах $\log f_{\text{O}_2}$ -T намечено В.И. Густавсоном и В.Г. Эрнстом [1] экспериментально (рис. 6, а). Ими же приблизительно оконтурирована область устойчивости андрадит-геденбергитовой ассоциации (рис. 6, б). Сравнение рисунков показывает, что парагенезис "андрадит + геденбергит" устойчив только в пределах нижней части поля кварц-магнетитовой и в са-

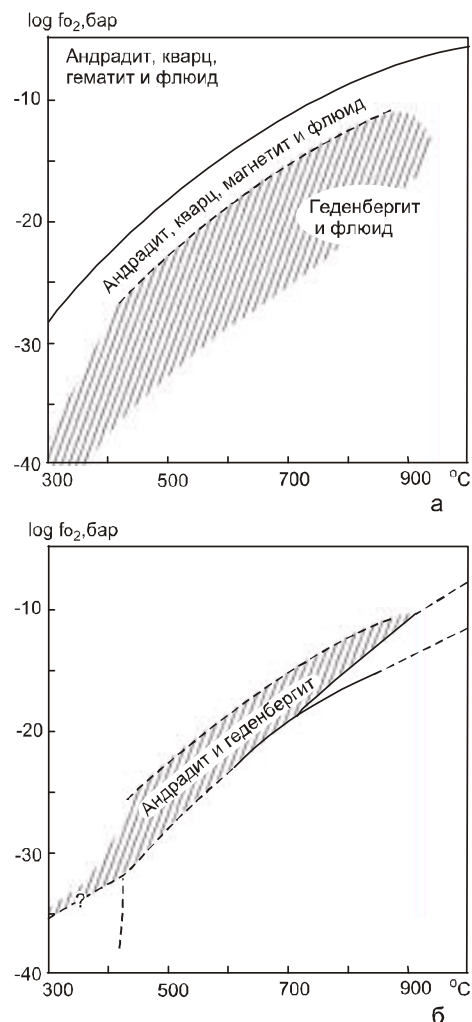


Рис. 6. Предполагаемое положение линии равновесия "Гед⇌Анд+Мт+Кв" (а) и область устойчивости геденбергит-андрадитовой ассоциации (б) в координатах $\log f_{\text{O}_2}$ – T [1].

Таблица 1. Минеральные фации по f_{O_2} системы MnO - FeO - O₂ - SiO₂.

Фация	Субфация	Ассоциации
Манганозит-магнетитовая	Фаялитовая	Манганозит + магнетит; манганозит + тефроит (Кн) (\pm Мт); тефроит (Кн)+ родонит (Прт); <i>фаялит + пироксмангит + кварц</i> ; родонит (Прт) + кварц; манганфаялит (Фя) + магнетит.
	Магнетит- кварцевая низ верх	Фя+Мт+Кв манганозит (\pm Мт); манганозит + кнебелит (\pm Мт); <i>кварц + манганфаялит + магнетит</i> ; <i>кварц + пироксмангит +манганфаялит</i> ; тефроит (Кн) + родонит (Прт); родонит + кварц; Мз + Мт + Як \pmТф <i>манганозит + яacobсит</i> ; манганозит + тефроит (Кн) (\pm Як); тефроит (Кн) + родонит (Прт) (\pm Як, \pm Мт); родонит (Прт) + кварц (\pm Мт, \pm Як).
Гаусманит-магнетитовая	-	Мз + Гс (\pmЯк, \pm Тф) гаусманит (\pm Як); гаусманит + тефроит (\pm Як); тефроит + родонит (\pm Мт, \pm Як); родонит + кварц (\pm Мт, \pm Як).
Гаусманит-гематитовая	Родонит-тефроитовая	Мт + Гм (\pm Як, \pm Тф, \pm Род; \pm Як, \pm Род, \pm Кв) гаусманит (\pm Як); гаусманит + тефроит (\pm Як); <i>тефроит + родонит+яacobсит+гематит</i> ; родонит +кварц (\pm Як, \pm Гм).
	Родонит-гаусманитовая	Тф + Род + Гс (\pm Як) гаусманит (\pm Як); <i>гаусманит + родонит (\pmЯк)</i> ; родонит +кварц (\pm Як, \pm Гм).
	Родонит-браунитовая	Род + Гс + Бу (\pm Як) гаусманит (\pm Як); гаусманит + браунит (\pm Як); <i>родонит + браунит (\pmЯк, \pmГм)</i> ; родонит + кварц (\pm Як, \pm Гм).
	Браунит-кварцевая низ верх	Род + Бу + Кв (\pm Як, \pm Гм) гаусманит (\pm Як); браунит + гаусманит (\pm Як); браунит (\pm Як, \pm Гм); <i>браунит + кварц +яacobсит(\pmем)</i> ; Як + Гс + Гм (\pm Бу) <i>гаусманит + гематит</i> ; браунит + гаусманит (\pm Гм); браунит + кварц (\pm Гм).
Биксбиит-гематитовая	Браунит-биксбиитовая	Гс + Бкс (\pm Бу, \pm Гм) <i>биксбиит+браунит (\pmГм)</i> ; <i>браунит + кварц (\pmГм)</i> .
	Биксбиит-кварцевая	Бу + Бкс +Кв (\pm Гм) биксбиит + кварц (\pm Гм).
Пирролюзит-гематитовая	Браунит-пирролюзитовая (только в области невысоких температур)	Гс +Пз (\pm Гм) <i>браунит + пирролюзит (\pmГм)</i> ; <i>браунит + кварц (\pmГем)</i> .
	Пирролюзит-кварцевая	Бу + Пз + Кв (\pm Гм) или Бкс +Пз (\pm Гм) <i>Пирролюзит + кварц (\pmГм)</i> .

Примечание. Жирным шрифтом выделены парагенезисы, отвечающие границам фаций и субфаций, курсивом – "индикаторные" ассоциации фаций и субфаций.

Таблица 2. Минеральные фации по f_{O_2} богатых марганцем руд и пород контактовых ореолов и метаморфических комплексов.

N	Ассоциация, минералы	Фация	Субфация	Примечание
1	2	3	4	5
Формация Карнатака [18]				
1	Опи + Кпи ± Гр	Манганозит-магнетитовая	Фаялитовая	Высокое содержание Fe ²⁺ в силикатах марганца
2	Опи + Кпи + Прт			
3	Опи + Прт ± Гр			
4	Кпи + Гр			
Ag-Pb-Zn - месторождение Брокен Хилл (Новый Южный Уэльс, Австралия) [20]				
1	MnГед + Бст ± Гр	Манганозит-магнетитовая	Фаялитовая	То же
2	Род + Бст ± Гр			
3	Род + Прт ± Гр			
4	Кн + Род + Бст			
Месторождение Хвалетище (Богемский массив) [14]				
1	Гф, Род, Прт, Рх, Ам, сульфиды	Манганозит-магнетитовая	Фаялитовая	То же
Месторождение Фуджи (Япония) [21]				
1	Рх + Мз + Ал	Манганозит-магнетитовая	Кварц-магнетитовая	Высокое содержание TiO ₂ (до 14,83% массы) и FeO (до 6,44%) в якобите
2	Рх + Сн ± Ал			
3	Тф + Сн + Як + Гх + Ал + Рх			
4	Тф + Род + Рх			
5	Род + Бст + Кпи + Спес + Прф			
6	Род + Ам + Спес			
7	Род + Кв + Спес			
Формация Хоскинс (Новый Южный Уэльс, Австралия) [10, 11] «Метаджаспероиды»				
1	Кв + Гм + (Ср)	Выше поля гаусманит-магнетитовой фации Граница гаусманит-гематитовой и гаусманит-магнетитовой фаций		
2	Кв + Род + Гм + Мт + МпГр + МпХл + Ка			
«Восстановленные» марганцевосиликатные породы				
1	Тф+Ка+Гс+Гр+(Бт, Хл); Тф+Гс+Род+Гр+(Хл,Ка,Бт, Мт*,Гм,рутил); Род+Тф+Гс+Ка+(Хл,Бт,Гм,Ап,Бст); Род+Гр+(Ка,Тф,эпидот)	Гаусманит-гематитовая	Родонит-тефроитовая и родонит-гаусманитовая субфации (на их границе и вблизи нее)	В силикатах нет Fe ²⁺ , в хлорите только Fe ³⁺
2	Род+Кв+Гр+(Мт,Бт,Хл,Ка); Кв+Род+(Ка,Хл,Мт,Гм); Род+Кв+Бст+Гед+(Бт,Мт, Гм,пирит,Хл,Гр,эпидот); Род+Гр+Хл+Бст			
«Окисленные» марганцевосиликатные породы				
1	МпПек + Кпш + Аб + (Бу) + (МнАм) + (МнПи) + (Ка)	Гаусманит-гематитовая	Браунит- кварцевая	Минералы не содержат Fe ²⁺ , но богаты Fe ³⁺ и Mn ³⁺
2	МнАм + МнПи + Бу + МнПек + (Аб) + (Кпш) + (Ка) + (Бт)			
3	МнАм + МнПи + Сл + Бу + МнПек + (Ка) + (Кв) + (Аб)			
4	Кв + МнАм + МнПи + Сл + (Пек) + (Ка)			
Олари (Южная Австралия) [9]				
1	Аб + (Кв) + (Гр) + (Пе) + (Гм) + (Тир) + (Фн)	Гаусманит- гематитовая	Браунит- кварцевая	Минералы не содержат двухвалентного железа, но обогащены трехвалентным (содержание андрадитового минала в гранате достигает 34,6 мол.%)
2	Гр + Кв + (Аб) + (Гм) + (Пе) + (Тир)			
3	Пе + Аб + Кв + (Гр) + (Гм) + (Фг) + (Тир)			
4	Фн + Кв + Аб + (Гм) + (Гр) + Пе + (Тир) + (Фг)			

Таблица 2. (Продолжение).

1	2	3	4	5	
Альпы [25, 30]					
1. Область Ароза					
1	Бу, Пс, Пе, МпКа	Гаусманит-гематитовая	Браунит-кварцевая		
2. Область Оберхальбштейн					
1	Бу, Пс, Сс, Тц, Пе, Род, МпКа	Гаусманит-гематитовая	Родонит-браунитовая и браунит-кварцевая		
3. Область Валь Ферера					
1	Бу, Спес, Род, МпПи, Ам, МпКа, (Гс), (Як)	Гаусманит-гематитовая	Родонит- браунитовая		
4. Область Бернина					
1	Тф + Род	Гаусманит-гематитовая	Ниже поля родонит- гаусманитовой субфации.		
2	Тф + Рх				
3	Прт + Род				Ниже поля браунит- кварцевой субфации. То же То же
4	Прт + Кв + Рх				
5	Прт + Рх				
6	Спес + МпПи + NaАм + Кв + Аб		Браунит-кварцевая Браунит-кварцевая		
7	МпПи + Спес + Аб + NaАм + Пс				
8	Бу + Спес + NaАм + Кв + Аб				
Докембрийские марганцеворудные пояса Индии					
Хлоритовая ступень [16]					
1	Пз + Гм + Кв	Пирролюзит-гематитовая	Пирролюзит-кварцевая		
2	Бу + Гм + Кв	То же	Браунит-кварцевая или браунит-пирролюзитовая		
3	Пз + Гм + Бу	То же	Браунит-пирролюзитовая		
4	Пз + Бу + Кв	То же	Граница между браунит- пирролюзитовой и пирролюзит-кварцевой субфациями		
5	Пз + Кв	То же	Пирролюзит-кварцевая		
6	Бу + Кв	Гаусманит-гематитовая или пирролюзит-гематитовая	Браунит-кварцевая или браунит-пирролюзитовая		
7	Бу + Гм	То же	Родонит-браунитовая, браунит-кварцевая или браунит-пирролюзитовая		
8	Бу + Як	Гаусманит-гематитовая	Родонит-браунитовая или браунит-кварцевая		
9	Пз + Бу	Пирролюзит-гематитовая	Браунит-пирролюзитовая		
10	Кв + Гм				
11	Кв + Як + Гм	Гаусманит-гематитовая	Родонит-тефроитовая – браунит-кварцевая (низ)		
Биотитовая ступень [16]					
1	Бу + Гм + Кв	Гаусманит-гематитовая или биксбиит-гематитовая	Браунит-кварцевая или браунит-биксбиитовая		
2	Бу + Бкс + Кв	Биксбиит-гематитовая	Граница браунит- биксбиитовой и биксбиит-кварцевой субфаций		
3	Бу + Бкс + Гм	То же	Браунит-биксбиитовая		
4	Пз + Кв + Бу	Пирролюзит-гематитовая	Граница между браунит-пирролюзитовой и пирролюзит-кварцевой субфациями		
5	Бу + Гм				
6	Бу + Кв	Гаусманит-гематитовая или биксбиит-гематитовая	Браунит-кварцевая или браунит-биксбиитовая		

Таблица 2. (Продолжение).

1	2	3	4	5
7	Гм + Кв	Биксбиит-гематитовая	Браунит-биксбиитовая	
8	Бу + Бкс			
9	Бкс + Гм			
10	Бкс + Кв	То же	То же	
11	Пз + Кв	Пиролюзит-гематитовая	Пиролюзит-кварцевая	
Гранатовая ступень [16]				
1	Бу + Род (Прт) + Гм	Гаусманит-гематитовая	Родонит-браунитовая	
2	Бу + Як + Род (Прт)	То же	То же	
3	Бу + Гм + Як	То же	Родонит-браунитовая или браунит-кварцевая (низ)	
4	Бу + Як	То же	То же	
5	Бу + Гм			
6	Як + Гм + Род (Прт)	То же	Не выше родонит-браунитовой субфации	
7	Як + Род (Прт) + Кв	То же	То же	
8	Як (Гс) + Род (Прт)	То же	Родонит-гаусманитовая	
9	Як + Гм + Кв	То же		
10	Бу + Род (Прт) + Кв	То же	Граница родонит-браунитовой и браунит-кварцевой субфаций	
11	Род (Прт) + Як	То же	Не выше родонит-браунитовой субфации	
12	Род (Прт) + Гм	То же	То же	
13	Род (Прт) + Бу	То же	Родонит-браунитовая	
14	Род (Прт) + Кв		Не выше родонит-браунитовой субфации	
15	Як + Кв	То же		
16	Гм + Кв			
Гондиты, пегматиты [28]				
1	Тир + Спес ± Мнф ± Бу ± Кв ± Ап ± Пи	Гаусманит-гематитовая	Браунит-кварцевая	Гондиты
2	Тир + Спес + Род + Ап + Пл + Бу + Кв	То же	Граница между родонит-браунитовой и браунит-кварцевой субфациями	То же
3	Тир + Спес + Род + Пи + Кв ± Ап	То же	Не выше родонит-браунитовой субфации	То же
4	Тир + Спес + Бу + Род + Як + Кв	То же	Граница между родонит-браунитовой и браунит-кварцевой субфациями	То же
5	Тир + Пи + Ка + Бу + Кв	То же	Браунит-кварцевая	Пегматиты
Ставролит-кианитовая ступень [16]				
1	Бу + Як + Род	Гаусманит-гематитовая	Родонит-браунитовая	
2	Як + Гм + Род	То же	Не выше родонит-браунитовой субфации	

Таблица 2. (Продолжение).

1	2	3	4	5
3	Бу + Гм + Род	То же	Родонит-браунитовая	
4	Бу + Род + Кв	То же	Граница родонит-браунитовой и браунит-кварцевой субфаций	
5	Гс + Як + Род	То же	Родонит-гаусманитовая	
6	Бу + Як + Гм	То же	Родонит-браунитовая или браунит-кварцевая (низ)	
7	Бу + Гм + Кв	Гаусманит-гематитовая или биксбиит-гематитовая	Браунит-кварцевая или браунит-биксбиитовая	
8	Бу + Як + Кв	Гаусманит-гематитовая	Браунит-кварцевая (низ)	
9	Як + Гм + Кв	То же		
10	Як (Гс) + Бу + Род	То же	Граница родонит-гаусманитовой и родонит-браунитовой субфаций	
11	Як + Род + Кв	То же	Не выше родонит-браунитовой субфации	
12	Гм + Род	То же	То же	
13	Бу + Як	То же	Родонит-браунитовая или браунит-кварцевая (низ)	
14	Бу + Род	То же	Родонит-браунитовая	
15	Гс + Род	То же	Родонит-гаусманитовая	
16	Як + Род	То же	Не выше родонит-браунитовой субфации	
16	Як + Род	То же	Не выше родонит-браунитовой субфации	
Силлиманитовая ступень [16]				
1	Бу + Бкс + Кв	Биксбиит-гематитовая	Граница между браунит-биксбиитовой и биксбиит-кварцевой субфациями	
2	Як + Гм + Род	Гаусманит-гематитовая	Не выше родонит-браунитовой субфации	
3	Гс + Як + Род	То же	Родонит-гаусманитовая	
4	Бкс + Кв	Биксбиит-гематитовая	Биксбиит-кварцевая	
5	Бу + Кв	Гаусманит-гематитовая или биксбиит-гематитовая	Браунит-кварцевая или браунит-биксбиитовая	
6	Бкс + Бу	Биксбиит-гематитовая	Браунит-биксбиитовая	
7	Гм + Род	Гаусманит-гематитовая	Не выше родонит-браунитовой субфации	
8	Бу + Род	То же	Родонит-браунитовая	
9	Гс + Як	То же	Не выше нижней части гаусманит-родонитовой субфации	

Таблица 2. (Окончание).

1	2	3	4	5
10	Як + Гм	То же		
11	Як + Род	То же	Не выше родонит-браунитовой субфации	
12	Бу + Як + Род	То же	Родонит-браунитовая	
13	Бу + Гм + Род	То же	То же	
14	Бу + Як + Гм	То же	Родонит-браунитовая или браунит-кварцевая (низ)	
15	Як + Род + Кв	То же	Не выше родонит-браунитовой субфации	
16	Бу + Род + Кв	То же	Граница родонит-браунитовой и браунит-кварцевой субфации	
17	Як (Гс) + Род + Кв	То же		
18	Як + Гс + Бу	То же	Родонит-браунитовая или браунит-кварцевая (низ)	
19	Як + Гм + Кв	То же		
20	Гм + Род + Кв	То же	Не выше родонит-браунитовой субфации	
21	Як + Бу	То же	Родонит-браунитовая или браунит-кварцевая (низ)	

Примечание. * – вероятно, не магнетит, а якобит.

мой верхней части поля фаялитовой субфаций. Следует, однако, иметь в виду, что вхождение марганца в геденбергит расширяет поле устойчивости клинопироксена в область более высоких значений f_{O_2} . Нижней границе этого поля, то есть несколько ниже границы фаялитовой и кварц-магнетитовой субфаций, отвечает появление в парагенезисах андрадита и других силикатов и алюмосиликатов, содержащих трехвалентное железо.

Можно в первом приближении принять, что силикаты и алюмосиликаты марганца вплоть до верхней границы поля устойчивости геденбергит-андрадитовой ассоциации могут содержать в виде изоморфной примеси много двухвалентного железа. Его содержание несколько выше этого поля будет умеренным даже при наличии магнетита, а вблизи линии 8 (рис. 1) двухвалентное железо в силикатах и алюмосиликатах будет практически отсутствовать.

За верхнюю границу поля устойчивости алюмосиликатов двухвалентного марганца можно принять реакцию распада спессартина на браунит, кварц и минерал глинозема (например, андалузит): $Спес + O_2 \rightarrow Бу + Кв + Al_2O_3$. Она должна распола-

гаться в поле устойчивости браунит-кварцевой ассоциации, то есть в пределах полей браунит-кварцевой или браунит-биксбиитовой субфаций. Это утверждение отчасти согласуется с экспериментальными данными [6], согласно которым линия равновесия "спессартин \leftrightarrow браунит+кварц+виридин" по фугитивности кислорода лежит между буферами Mn_3O_4/Mn_2O_3 и Mn_2O_3/MnO_2 (то есть в пределах браунит-биксбиитовой субфации). Однако, учитывая широкое распространение парагенезисов спессартина с браунитом и кварцем (табл. 2) и отсутствие – с биксбиитом, мы все же считаем, что выше браунит-кварцевой субфации алюмосиликаты двухвалентного марганца не устойчивы.

Обзор литературных данных показал, что в координатах $\log f_{O_2} - T$ существует поле условий, в котором устойчивы алюмосиликаты как двух-, так и трехвалентного марганца (например, ассоциация Пе + Спес, табл. 3). Нижняя граница этого поля так же, как и верхняя, судя по отсутствию родонита и широкому развитию браунита в пьомонит-, сюрсассит- и виридинсодержащих парагенезисах, расположена в поле браунит-кварцевой субфации. Таким образом,

одновременное присутствие в ассоциации алюмосиликатов двух- и трехвалентного марганца указывает на ее принадлежность к браунит-кварцевой субфации.

Верхняя граница поля устойчивости алюмосиликатов трехвалентного марганца должна располагаться в поле пирролюзит-гематитовой фации. Этот вывод подтверждается экспериментальными данными И. Абс-Вюрмбаха и Т. Петерса [6], согласно которым линия равновесия "виридин ↔ Al_2SiO_5 + пирролюзит + кварц" лежит выше Mn_2O_3/MnO_2 буфера. С другой стороны, сведения о природных ассоциациях пьмонтита, виридина и др. с биксбиитом и пирролюзитом отсутствуют, за исключением того, что М. Акасака [7] описал гематитовые руды пояса Токоро, содержащие биксбиит и пьмонтит, которые, однако, в тесной ассоциации не наблюдались. Более того, подавляющее большинство ассоциаций с пьмонтитом и виридином (табл. 3) относятся к браунит-кварцевой субфации гаусманит-гематитовой фации.

Якобсит и магнетит в условиях кварц-магнетитовой субфации могут содержать в качестве изоморфной примеси некоторое количество Fe_3O_4 - и $MnFe_2O_4$ -миналов, соответственно. Предельно возможное содержание якобитового минала в магнетите из пиррофанит-, родонит-, бустамит- и кнебелитсодержащих парагенезисов этой субфации составляет лишь 3–5 мол. % [2]. В условиях гаусманит-магнетитовой фации якобит и магнетит представлены, вероятно, почти чистыми крайними членами. Якобит из ассоциаций гаусманит-гематитовой фации может содержать изоморфную примесь гаусманитового минала.

Сульфиды разнообразных металлов являются показателями условий манганозит-магнетитовой и, отчасти, возможно, гаусманит-магнетитовой фаций. В парагенезисах фаций более высокой f_{O_2} устойчивы сульфаты. Типичным сульфатом марганцевых руд является барит, однако при низкой f_{O_2} или дефиците серы барий может входить в состав силикатов и алюмосиликатов (барийсодержащий флогопит, цельзиан, гиалофан и др.).

Из изложенного выше материала следует, что минералы марганца при возрастании f_{O_2} становятся неустойчивыми в следующей последовательности: оксид Mn^{2+} (Мз) → богатый Mn^{2+} силикат (Тф) → силикаты Mn^{2+} (Род, Прт) → алюмосиликаты Mn^{2+} (Спес и др.) → оксид Mn^{2+} и Mn^{3+} (Гс) → кремнийсодержащий оксид Mn^{2+} и Mn^{3+} (Бу) → оксид Mn^{3+} (Бкс) → силикаты и алюмосиликаты Mn^{3+} .

Легко заметить, что неустойчивыми сначала становятся минералы Mn^{2+} , затем – Mn^{2+} и Mn^{3+} , и, наконец, Mn^{3+} , разделяясь таким образом на три

группы. Порядок расположения минералов первых двух групп в приведенном выше ряду соответствует последовательному уменьшению в них X_{MnO} (в скобках): Мз (1,00) → Тф (0,66) → Род, Прт (0,50) → Спес (0,38) и Гс (0,50) → Бу (0,12) – в первой и второй группах, соответственно. Порядок расположения минералов третьей группы отвечает уменьшению $X_{Mn_2O_3}$: Бкс (1,00) → Mn^{3+} Пм, Пе, Вр ($\leq 0,20$). Согласно этой закономерности, якобит ($X_{MnO} \sim 0,33$) должен распадаться чуть позже спессартина (почти одновременно с ним) в поле браунит-кварцевой субфации (неустойчив Род, но еще устойчив Гс), что соответствует минеральному составу природных парагенезисов.

Ряд устойчивости марганцевых минералов можно значительно расширить, если использовать отмеченные выше закономерности: Мз(1,0) → Сн(0,75) → Тф (0,66) → Ал (0,62) → Род, Прт, MnO пи, Прф, Рх (0,50) → Спес (0,38) → Як, Прс, Глс (0,33) → MnK пи (0,25) → Сс (0,18) → $MnAm$ (0,12) → Mn^{2+} Пм (0,04) → Гс (0,50) → Бу (0,12) → Бкс (1,00) → Вр (0,20) → Mn^{3+} Пм, Пе ($\sim 0,10$) (жирным шрифтом выделены минералы, распад которых отвечает границам фаций и субфаций).

Из приведенной последовательности видно, что большинство силикатов и алюмосиликатов двухвалентного марганца становятся неустойчивыми в условиях браунит-кварцевой субфации гаусманит-гематитовой фации. Для этой же субфации характерно присутствие в парагенезисах минералов двух- и трехвалентного марганца. Присутствие сонолита и аллеганита является показателем, соответственно, родонит-тефроитовой и родонит-гаусманитовой и более низких субфаций (фаций).

ФАЦИАЛЬНАЯ ПРИНАДЛЕЖНОСТЬ МЕТАМОРФИЗОВАННЫХ РУД НЕКОТОРЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

В таблице 2 показаны минеральные ассоциации богатых марганцем руд и пород из метаморфических комплексов и контактовых роговиков, а также их фациальная принадлежность.

Руды и породы высокометаморфизованной (7–8 кбар, 600–650 °С) докембрийской железорудной формации Карнатака, докембрийского серебро-свинцово-цинкового месторождения Брокен Хилл (Новый Южный Уэльс, Австралия), залегающего в толще метаморфизованных (3–5 кбар, 430–500 °С) сланцев, песчаников, межпластовых залежей кислых изверженных пород, и докембрийского месторождения Хвалетище Богемского массива (зеленосланцевая – альбит-эпидот-амфиболитовая фации), несмотря на

Таблица 3. Ассоциации пьомонит-, виридин- и сюрсасситсодержащих пород и руд.

N _{п/н}	Месторождение	Ассоциация	Источник
1	Карпаты	Гм+Пе+Спес	[29]
2	Пояс Токоро (Хоккайдо, Япония)	Пе+Кв±Пм; Пе+Пм; Гм+Кв+Бкс	[7]
3	Эвия (Греция)	Кв+Пе+Сс+Бу+Гм+Хл±Ард; Кв+Пе+Сс+Гм+Хл+Фн; Кв+Пе+Бу+Хл; Кв+Пе+Гм+Фн	[27]
4	Андрос (Греция)	Кв+Пе+Спес+Бу+Гм+Хл+Фн; Кв+Пе+Спес+Бу+Гм+Фн+Ард; Кв+Пе+Спес+Бу+Хл+Фн+Фг+Ард; Кв+Спес+Бу+Фг+Ард	[27]
5	Калифорния (США)	Кв+Сс+Бу	Там же (по Митчеллу и Корей, 1973)
6	Нью Брунсуик (Канада)	Кв+Сс+Бу+Ка+Бт+Аб	Там же (по Хайнриху, 1965)
7	Аппеннины (Италия)	Кв+Сс+Бу+Пс+Пе+Хл+Гм+МнАкс+МнПм+Пр+Спес	Там же (по Cortesogno и др., 1979; Лючетти, 1983)
8	Швейцария	Кв+Сс+Бу+Хл+Пе+Сл+Гм+Аб+Ка	Там же (по Якобу, 1926, 1931, 1933; Гайгеру, 1948; Рейнеке (неопубликованные данные))
9	Аоста (Италия)	Кв+Пе+Спес+Бу+Гм+Фн+Фг	Там же (по Мартин-Вернизи, 1982)
10	Вальтоурнанке (Италия)	Кв+Пе+Спес+Гм+Фн+Хл+Фг+Бу	Там же (по Даль Пьезу и др., 1979)
11	Брезовика (Сербия)	Кв+Пе+Спес+Бу+Гм+Фн+Хл+Тл±Фл	Там же (по Шрайеру, 1975)
12	Хаст Ривер (Новая Зеландия)	Кв+Пе+Спес+Гм+Му+Хл+Фг	Там же (по Куперу, 1971)
13	Отаго (Новая Зеландия)	Кв+Пе+Спес+Гм+Фн+Хл	Там же (по Кавачи и др., 1983)
14	Сьерра-Невада, (Калифорния, США)	Кв+Пе+Спес+Гм+Му+Хл+Фг	Там же (по Кескинену, 1981)
15	Сан Горгонио Пас (Калифорния, США)	Кв+Пе+Спес+Гм+Фг+Кпш+Пи+Ам±Му	Там же (по Смит и Альби, 1967)
16	Дармштадт (Германия)	Кв+Вр+Спес±Бу+Гм+Му+Фн	Там же (по Абрахаму и Шрайеру, 1975)
17	Арденны (Бельгия)	Кв+Вр+Бу+Хл+Гм+Пе+Му	Там же (по Крамму, 1979)
18	Французские Альпы	Рх+Прт+Род+Тир+Спес+Тф+Сн+Ал+Фд; МнКа+Ал+ Глс+Як+МнХл; Кв+Пе+Ард+Спес+Бу+Гм+Сл+Ам	[15]
19	Центральная Танзания	Кв+МнФг+Му+Пе; Кв+Би+Спес+Пе; Кв+Вр+Му+МнФг+Спес+Пл+Гм; Пе+Ам; Ка+МнФг+Му+Тр+Ди; Кв+Ди+Тр+МнФг; Кв+Му+Пе+Би	[22]
20	Олари (Австралия)	см. табл. 2	[9]

отсутствие в ассоциациях манганозита, отнесены к фаялитовой субфации манганозит-магнетитовой фации. Манганозит в природных парагенезисах встречается редко, главным образом из-за того, что устойчив только в очень бедных кремнием породах. Поэтому главными признаками, которые принимались во внимание при определении фациальной принадлежности этих месторождений, являлись высокое содержание двухвалентного железа в силикатах марганца и отсутствие "запрещенных" ассоциаций.

Парагенезисы месторождения Фуджи (Япония) относятся к кварц-магнетитовой субфации манганозит-магнетитовой фации. Об этом свидетельствуют присутствие манганозита и невысокое содержание двухвалентного железа в марганцевых силикатах, ассоциирующих с богатой трехвалентным железом шпинелью (якобитом).

Марганцевосиликатные породы и джаспероиды силурийской формации Хоскинс (Южная Австралия), сложенной слабо- и среднеметаморфизованны-

ми алевролитами, кремнями, глинистыми и мафическими вулканическими породами, формировались в условиях гаусманит-гематитовой фации. Джаспероиды и "восстановленные", по П.М. Эшли [10], марганцевосиликатные породы образовались в интервале f_{O_2} , отвечающем родонит-тефроитовой и нижней части родонит-гаусманитовой субфаций. "Окисленные" марганцевосиликатные породы относятся к браунит-кварцевой субфации (парагенезисы "Бу+силикаты Mn^{2+} , Mn^{3+} и Fe^{3+} ", "Бу+Кв+силикаты Mn^{2+} , Mn^{3+} и Fe^{3+} ").

Описанные П.М. Эшли [9] пьомонитсодержащие породы ранне-среднепротерозойского блока Олари не содержат парагенезисов, позволяющих определить их фациальную принадлежность по табл. 1. Однако присутствие гематита (условия f_{O_2} выше поля гаусманит-магнетитовой фации) в ассоциации с силикатами Mn^{2+} , Mn^{3+} и Fe^{3+} позволяет отнести их, как и "окисленные" марганцевосиликатные породы формации Хоскинс, к браунит-кварцевой субфации гаусманит-гематитовой фации.

Марганцевые руды, залегающие в верхнеюрских радиоляритах Альп (Юлир-Бернина) и метаморфизованные в условиях цеолитовой – нижней части амфиболитовой фаций, судя по минеральному составу и парагенезисам (табл. 2), относятся к браунит-кварцевой (область Ароза), родонит-браунитовой и браунит-кварцевой (Оберхальбштейн), родонит-браунитовой (Валь Ферера) и родонит-тефроитовой–браунит-кварцевой (область Бернина) субфациям гаусманит-гематитовой фации.

Руды и богатые марганцем породы докембрийских марганцеворудных поясов Индии формировались в условиях гаусманит-гематитовой, биксбиит-гематитовой и пиролюзит-гематитовой фаций. Хлоритовой [16] ступени свойственны парагенезисы верхней части гаусманит-гематитовой фации и браунит-пиролюзитовой–пиролюзит-кварцевой субфаций пиролюзит-гематитовой фации, биотитовой – пиролюзит-гематитовой и биксбиит-гематитовой фаций и, возможно, браунит-кварцевой субфации, гранатовой – родонит-браунитовой и браунит-кварцевой субфаций гаусманит-гематитовой фации. Парагенезисы ставролит-кианитовой ступени относятся главным образом к родонит-браунитовой и родонит-гаусманитовой субфациям. Парагенезисы силлиманитовой ступени формировались в условиях родонит-браунитовой, браунит-кварцевой и, в меньшей мере, родонит-гаусманитовой, браунит-биксбиитовой и биксбиит-кварцевой субфаций.

ОСОБЕННОСТИ РЕЖИМА КИСЛОРОДА ПРИ МЕТАМОРФИЗМЕ МЕТАЛЛОНОСНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

Выяснение характера поведения кислорода – инертного или вполне подвижного – и его влияния на фациальную принадлежность продуктов метаморфизма имеет большое значение для решения многих вопросов происхождения метаморфизованных марганцевых руд. При инертном поведении кислорода фактором состояния является его количество в исходных отложениях, а при вполне подвижном – активность (фугитивность). В первом случае степень окисленности руд с возрастанием температуры не меняется, и их фигуративные точки или поля на диаграмме (рис. 1) должны перемещаться примерно параллельно линиям равновесий, не пересекая их. Во втором случае происходит восстановление металлоносных отложений при постоянной фугитивности кислорода, вследствие чего фигуративные точки или поля перемещаются в горизонтальном направлении.

Высказанные соображения означают, что фациальная принадлежность продуктов метаморфизма при инертном поведении кислорода определяется составом исходных отложений и не зависит от температуры (за исключением области вблизи невариантной точки на рис. 3), а при вполне подвижном – активностью (фугитивностью) кислорода и температурой.

Анализ нижней части диаграммы (рис. 7) наводит на мысль об инертном поведении кислорода. Это предположение базируется на факте отсутствия в природе залежей самородного железа, образовавшегося на месте магнетитовых руд с возрастанием температуры, а также на фациальной принадлежности продуктов метаморфизма восстановленных (связанных с углеродистыми породами) металлоносных отложений (Хвалетище, Прибрежная зона Приморья, Брокен Хилл и др.), которая согласуется с условием инертного поведения кислорода.

Высказанное выше предположение подтверждается и последовательной сменой фаций хлоритовой и биотитовой ступеней метаморфизма марганцевых руд Индии (верхняя часть диаграммы). Однако с переходом к гранатовой и последующим ступеням метаморфизма наблюдается восстановление марганцевых руд, что соответствует представлению о вполне подвижном поведении кислорода. Такое изменение режима в высокотемпературной области, возможно, связано с массовым распадом гидроксилсодержащих минералов вмещающих пород и образованием значительного объема флюидной фазы, активность кислорода в которой являлась одним из внешних условий

по отношению к марганцевым рудам, то есть фактором состояния системы.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА МЕТАЛЛОНОСНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ НА СТЕПЕНЬ ОКИСЛЕННОСТИ И ФАЦИАЛЬНУЮ ПРИНАДЛЕЖНОСТЬ ПРОДУКТОВ МЕТАМОРФИЗМА

При вполне подвижном поведении кислорода фациальная принадлежность продуктов метаморфизма не зависит от состава исходных отложений, но количественные соотношения оксидов и силикатов марганца и степень окисленности парагенезисов изменяются при изменении количества кремнезема. Например, в случае родонит-тефроитовой субфации увеличение содержания кремнезема приведет к последовательной смене гаусманит-тефроитовой, тефроит-родонитовой и родонит-кварцевой ассоциаций (рис. 2). Таким образом, метаморфизм богатых кремнием отложений может привести к образованию восстановленных марганцевых руд даже в условиях относительно высокой фугитивности кислорода. Однако возможно и возрастание степени окисленности с увеличением количества кремнезема (например, в случае браунит-кварцевой субфации).

Можно вывести общее правило изменения степени окисленности в зависимости от содержания кремнезема. Для фаций (субфаций), в которых оксид (гаусманит) богаче трехвалентным марганцем, чем кремнийсодержащие минералы (силикаты двухвалентного марганца), с возрастанием содержания кремнезема степень окисленности будет уменьшаться. Для фаций (субфаций), в которых кремнийсодержащий минерал (браунит) богаче трехвалентным марганцем, чем оксид (гаусманит), степень окисленности должна возрастать. Это правило является следствием закономерности, согласно которой при постоянной активности вполне подвижного компонента (в данном случае кислорода) его содержание определяется количеством инертного (кремнезема), образующего с ним общий минерал (минералы) [3]. Так как минеральный состав ассоциаций марганцевых руд с изменением фугитивности кислорода изменяется в отношении общих минералов, характер зависимости степени окисленности от содержания кремнезема определяется фациальной принадлежностью.

С возрастанием содержания кремния степень окисленности будет уменьшаться в манганозит-магнетитовой (за счет изменения количественного соотношения двух- и трехвалентного железа) и гаусманит-магнетитовой (двух-, трехвалентных железа и марганца) фациях, а также в родонит-тефроитовой, родонит-гаусманитовой, родонит-браунитовой, браунит-биксбитовой (двух- и трехвалентного марган-

ца) и браунит-пирролизитовой (двух-, трех- и четырехвалентного марганца) субфациях. В браунит-кварцевой субфации она сначала возрастает, а затем остается неизменной (браунит-кварцевая ассоциация), а в биксбит-кварцевой и пирролизит-кварцевой она не зависит от количества кремнезема.

При инертном поведении кислорода с изменением содержания кремния степень окисленности остается неизменной, однако, как видно из рисунка 2, на котором любая линия, опущенная из вершины SiO_2 на сторону $\text{MnO-Mn}_2\text{O}_3$, является изолинией степени окисленности, изменяется фациальная при-

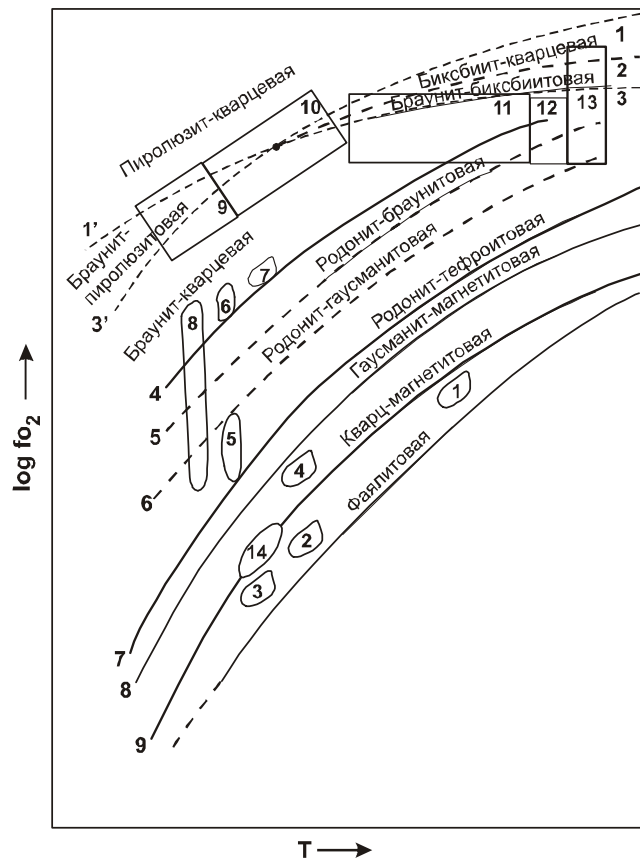


Рис. 7. Фациальная принадлежность богатых марганцем руд и пород некоторых контактовых ореолов и метаморфических комплексов.

1 – Карнатака; 2 – Брокен Хилл; 3 – Хвалетище; 4 – Фуджи; 5–6 – Хоскинс: метадажспероиды и “восстановленные” породы (5), “окисленные” породы (6); 7 – Олари; 8 – Альпы; 9–13 – Индия: хлоритовая (9), биотитовая (10), гранатовая (11), ставролит-кианитовая (12) и силлиманитовая (13) ступени метаморфизма; 14 – Широкопадненская площадь в Приморье.

Использованные значения температуры взяты из литературных источников (Карнатака, Брокен Хилл), определены с помощью геотермометров (Широкопадненская площадь) или приблизительно оценены по степени метаморфизма руд и вмещающих пород (прочие).

надлежность. При степени окисленности, которую в данном случае можно выразить в виде отношения $Mn_2O_3/MnO+Mn_2O_3$, отвечающей манганозит-гаусманитовой (>0 , но $<0,5$) и браунит-биксбиитовой ($>0,86$, но <1) ассоциациям, с возрастанием количества кремнезема фациальная принадлежность будет изменяться в сторону более высокой фугитивности кислорода, а гаусманит-браунитовой ($>0,5$, но $<0,86$) – сначала в сторону более низкой, а затем более высокой. При степени окисленности, отвечающей манганозиту (0), биксбииту (1) или пиролюзиту, она не зависит от содержания кремния.

Изменение количественного соотношения марганца и железа в исходных отложениях при "инертном" поведении кислорода также влияет на фациальную принадлежность продуктов метаморфизма (рис. 5). При степени окисленности ($0,5O_2/MnO+FeO+0,5O_2$) менее 0,25 возрастание величины $Mn/Fe+Mn$ приведет к изменению фугитивности кислорода в пределах всей манганозит-магнетитовой фации вплоть до ее верхней границы включительно. При степени окисленности 0,25, отвечающей гаусманиту (магнетиту), в зависимости от величины $Mn/Fe+Mn$ возникнет якобит-гаусманитовая ассоциация, устойчивая в пределах гаусманит-магнетитовой и нижней части гаусманит-гематитовой фаций, или якобит-магнетитовая, отвечающая верхней части манганозит-магнетитовой и всей гаусманит-магнетитовой фаций. При степени окисленности, большей 0,25, но меньшей 0,33 (биксбиит), фациальная принадлежность может изменяться в пределах всей гаусманит-гематитовой фации, включая ее верхнюю и нижнюю границы. При степени окисленности, равной 0,33 (биксбиит, гематит), изменение количественного соотношения марганца и железа не влияет на фациальную принадлежность (биксбиит-гематитовая фация). При более высокой степени окисленности фугитивность кислорода будет отвечать пиролюзит-гематитовой фации (включая ее нижнюю границу).

ФАЦИАЛЬНАЯ ПРИНАДЛЕЖНОСТЬ И КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ СООТНОШЕНИЯ ВАЛЕНТНЫХ ФОРМ МАРГАНЦА И ЖЕЛЕЗА КАК ВОЗМОЖНЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ОБСТАНОВКИ ДИАГЕНЕЗА МЕТАЛЛОНОСНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

Известно, что современные океанические осадки накапливаются, как правило, в окислительных условиях и впоследствии подвергаются диагенезу окислительного, восстановительного или переходного типов [4]. Окислительный тип диагенеза свойствен

нен только глубоководным осадкам пелагических областей океана, практически не содержащим органического вещества. Все осадки окраин океана, а также осадки окраинных и средиземных морей испытывают диагенез восстановительного типа, причем степень диагенетической переработки осадочного материала прямо связана с количеством органического вещества. Осадки переходного типа демонстрируют большее разнообразие валентных форм элементов. Они характерны для областей перехода от окраин океана к пелагиали. Таким образом, тип диагенеза может служить показателем обстановки (пелагической, окраинноморской и т.д.) осадконакопления.

Очевидно, что выделение типов диагенеза достаточно условно, так как четких границ между ними не существует. Более того, осадки каждого типа могут подвергаться диагенезу в широком интервале окислительно-восстановительных условий в зависимости от количества органического вещества, количества марганца, железа и других элементов переменной валентности, а также соотношения их валентных форм. Учитывая влияние состава исходных (в данном случае претерпевших диагенез) отложений на состав продуктов метаморфизма, можно попытаться использовать минеральные ассоциации (в сочетании с методами литолого-фациального анализа) для достаточно подробного сопоставления метаморфизованных марганцевых руд по окислительно-восстановительным условиям диагенеза.

Согласно изложенным выше соображениям, присутствие ассоциаций манганозит-магнетитовой и отчасти гаусманит-магнетитовой фаций (магнетитсодержащие парагенезисы) является показателем восстановительных условий диагенеза металлоносных отложений вне зависимости от содержания железа и кремния, а биксбиит-гематитовой и особенно пиролюзит-гематитовой – сильно окислительных. Гаусманитсодержащие ассоциации гаусманит-магнетитовой фации и парагенезисы гаусманит-гематитовой фации по этому признаку занимают промежуточное положение. Более подробное разделение продуктов метаморфизма по окислительно-восстановительным условиям диагенеза первичных отложений (с использованием субфаций) невозможно из-за влияния на фациальную принадлежность содержания железа и особенно кремния. Для этой цели можно использовать количественное соотношение валентных форм марганца и железа, которое можно выразить в виде функции степени окисленности и величины $Fe/Fe+Mn$.

В случае метаморфизованных, не содержащих железа марганцевых руд количественное соотношение

ние валентных форм марганца отражает степень окисленности. Ее можно выразить в виде отношений $Mn_2O_3/MnO+Mn_2O_3$ и $MnO_2/Mn_2O_3+MnO_2$ и выделить по ней 9 типов металлоносных отложений, в общем случае отвечающих, очевидно, все более окислительным обстановкам диагенеза: 1) двухвалентного марганца (степень окисленности равна 0); 2÷6) двух-трехвалентного: 2) (> 0 , но $< 0,50$); 3) ($0,50$), 4) ($> 0,50$, но $< 0,75$); 5) ($0,75$), 6) ($> 0,75$, но < 1); 7) трехвалентного (1); 8) трех-четырёхвалентного (> 0 , но < 1); 9) четырёхвалентного (1).

Признаком отложений первого типа и, таким образом, восстановительных условий диагенеза является марганцевосиликатный минеральный состав продуктов метаморфизма (рис. 2). Из окислов может присутствовать только манганозит, но он встречается редко, так как устойчив только в бедной кремнием среде.

Признак отложений второго типа – марганцевосиликатно-оксидный состав, причем присутствие оксидов – манганозита, гаусманита – является обязательным. Браунит может присутствовать только в подчиненном количестве. Поэтому богатые оксидные руды, очевидно, редки, так как образование манганозита и гаусманита связано с метаморфизмом бедных кремнием отложений. Наиболее характерным минеральным типом продуктов метаморфизма металлоносных осадков в данном случае является родонит-браунит-кварцевый и, в меньшей мере, гаусманит-браунит-родонитовый.

Признаком отложений третьего типа является марганцевосиликатно-оксидный состав с примерно одинаковым количеством марганцевых силикатов (родонита) и оксидов (браунита) или преобладанием оксидов (гаусманита). Возможны руды двух минеральных типов – родонит-браунит-кварцевого и гаусманит-браунит-родонитового.

Признак отложений четвертого типа – преобладание оксидов (браунита, гаусманита) над силикатами марганца (родонитом) или даже отсутствие последних и присутствие биксбиита в ассоциации с гаусманитом и (или) браунитом. Характерным минеральным типом продуктов метаморфизма металлоносных осадков в данном случае является родонит-браунит-кварцевый.

Признаком отложений пятого типа служит отсутствие марганцевых силикатов. Характерным минеральным типом является браунит-кварцевый.

Признак отложений шестого типа – отсутствие марганцевых силикатов и кварц-браунит-биксбиитовый состав продуктов метаморфизма.

Отложения седьмого, восьмого и девятого типов будут представлены кварц-биксбиитовыми, пиролюзит-биксбиитовыми и пиролюзит-кварцевыми рудами, соответственно.

В случае метаморфизованных, содержащих железо марганцевых руд для сравнительной оценки обстановок седиментации могут быть использованы треугольные поля на диаграмме (рис. 5). В порядке, в общем случае отвечающем, очевидно, смене более восстановительных обстановок диагенеза более окислительными, можно выделить следующие типы металлоносных отложений: 1) и 2) – двухвалентного марганца и двух-, трехвалентного железа с Fe_2O_3/Fe_2O_3+FeO для 1) $\leq 0,5$ (1 на рис. 5), для 2) $>0,5$, но ≤ 1 (2 и 3); 3) и 4) – двух-, трехвалентного марганца и трехвалентного железа с Mn_2O_3/Mn_2O_3+MnO для 3) >0 , но $\leq 0,5$ (4 и 5), для 4) $>0,5$, но <1 (6); 5) трехвалентных марганца и железа (7); 6) трех- и четырехвалентного марганца и трехвалентного железа (8); 7) четырехвалентного марганца и трехвалентного железа (9). На диаграмме нет полей двух-, трехвалентного марганца и двух-, или двух- и трехвалентного железа, хотя в условиях гаусманит-магнетитовой фации устойчив как гаусманит, так и магнетит. Очевидно, это связано с тем, что в марганец- и железосодержащей системе, по крайней мере при повышенной температуре, в результате окислительно-восстановительных процессов ($Mn^{3+}+Fe^{2+} \rightarrow Mn^{2+}+Fe^{3+}$) или все железо окисляется до трехвалентного состояния, или весь марганец восстанавливается до двухвалентного (в зависимости от количественного соотношения Mn^{3+} и Fe^{2+}).

Следует заметить, что указанные для каждого типа соотношения валентных форм в исходных (прошедших стадию диагенеза) отложениях могут быть иными не только в силу отмеченного выше обстоятельства, но и потому, что в низкотемпературной области диаграммы (рис. 1) показанные равновесия сменяются равновесиями гидроксидов марганца и железа, что должно обусловить присутствие серии неинвариантных точек и, возможно, появление полей устойчивости парагенезисов двух- и четырех- или двух-, трех- и четырехвалентного марганца. Однако изменение валентных форм марганца с повышением температуры, которое происходит, очевидно, в соответствии с равновесием $Mn^{2+}+Mn^{4+} \leftrightarrow 2Mn^{3+}$, вероятно, не должно иметь существенного значения при сопоставлении метаморфизованных марганцевых руд по окислительно-восстановительным условиям диагенеза исходных отложений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, рассмотренная выше система минеральных фаций может быть использована для сопоставления марганцевых руд по окислительно-восстановительным условиям метаморфизма и выяснения характера поведения кислорода. В общем случае (при его инертном поведении) фациальная принадлежность и, таким образом, фугитивность кислорода при метаморфизме определялись степенью окисленности и количественным соотношением марганца, железа и кремния в исходных отложениях.

Для выяснения обстановки седиментации и типа диагенеза исходных отложений в сочетании с методами литолого-фациального анализа можно (с некоторыми ограничениями) использовать фациальную принадлежность метаморфизованных марганцевых руд. Например, можно утверждать, что руды месторождений Брокен Хилл, Хвалетице, Прибрежной зоны Приморья, Карнатака и Фуджи накапливались в богатой органикой среде (восстановительный тип диагенеза), так как относятся к манганозит-магнетитовой фации (рис. 7), а марганцеворудных поясов Индии – в бедной (окислительный тип). Однако более эффективным показателем является количественное соотношение валентных форм марганца и железа в продуктах метаморфизма, которое можно определить путем пересчета химических анализов марганцевых руд или из количественного соотношения минералов в ассоциации.

Работа выполнена при поддержке гранта Президиума ДВО РАН (проект 03-1-0-08-008)

ЛИТЕРАТУРА

1. Густавсон В.И., Эрнст В.Г. Предварительные данные о фазовых взаимоотношениях андрадита и геденбергита // Тр. VIII совещания по экспериментальной и технической минералогии и петрографии. Экспериментальное моделирование природных процессов / ИГЕМ АН СССР. М.: Наука, 1971. С. 95–105.
2. Казаченко В.Т., Сапин В.И. Минералогия и генезис железо-марганцевого оруденения Прибрежной зоны Приморья. Владивосток: ДВО АН СССР, 1990. 248 с.
3. Коржинский Д.С. Теоретические основы анализа парагенезисов минералов. М.: Наука, 1973. 288 с.
4. Химия океана. Т. 2. Геохимия донных осадков. М.: Наука, 1979. 536 с.
5. Abs-Wurmbach I., Peters Tj, Langer K. Schreyer W. Phase relations in the system Mn-Si-O: an experimental and petrological study // N. Jahr. Miner., Abh. 1983. 146, 3. P. 258–279.
6. Abs-Wurmbach I., Peters Tj. The Mn-Al-Si-O system: an experimental study of phase relations applied to parageneses in manganese-rich ores and rocks // Eur. J. Mineral. 1999. V. 11. P. 45–68.
7. Akasaka M., Sakakibara M., Togari K. Piemontite from the manganese hematite ore deposits in the Tokoro Belt, Hokkaido, Japan // Mineral. and Petrol. 1988. V. 21, P. 517–528.
8. Akimoto S., Syono Y. High pressure transformations in $MnSiO_3$ // Amer. Miner. 1972. V. 57. P. 76–84.
9. Ashley P.M. Piemontite-bearing rocks from the Olary district, South Australia // Austral. Journ. Earth Sci. 1984. V. 31. P. 203–216.
10. Ashley P.M. An unusual manganese silicate occurrence at the Hoskins mine, Grenfell district, New South Wales // Austral. Journ. Earth Sci. 1986. V. 33. P. 443–456.
11. Ashley P.M. Geochemistry and mineralogy of tephroite-bearing rocks from the Hoskins manganese mine, New South Wales, Australia // N. Jahr. Miner., Abh. 1989. 161, 1. P. 85–111.
12. Beukes N.J. Precambrian iron-formations of Southern Africa // Econ. Geol. 1973. V. 68. N 7. P. 960–1004.
13. Bourbon M., Fonteilles M. Presence de pyrosmalite et de Rhodonite dans un horizon manganesifere oxyde du Cretace superieur brianconnais // Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr. 1972. 95. P. 623–624.
14. Chab J., Bouska V., Jelinek E., Pacesova M., Povondra P. Petrology and geochemistry of the Upper Proterozoic Fe-Mn-deposit Chvaletice (Bohemia, Czechoslovakia) // Sbor. geol. ved, Loz. Geol., Mineral., 23. P 9–68. Praha.
15. Chopin Ch. Les parageneses reduites on oxydees de concentrations manganesiferes des "schistes lustres" de Haute-Maurienne (Alpes francaises) // Bull. Mineral. 1978. V. 101. P. 514–531.
16. Dasgupta H.C., Manickavasagam M. Regional metamorphism of non-calcareous manganese sediments from India and the related petrogenetic grid for a part of the system Mn-Fe-Si-O // Journ. Petrol. 1981. V. 22, part 3. P. 363–396.
17. Dasgupta S., Sengupta P., Bhattacharya P.K. Mukherjee M., Fukuoka M., Banerjee H., Roy S. Mineral reactions in manganese oxide rocks: P-T-X phase relations // Econ. Geol. 1989. V. 84, N 2. P. 434–443.
18. Mahabaleswar B. Mineral chemistry of the silicate mineral phases of Banded Iron-Formation of high-grade region, Karnataka // J. Geol. Soc. of India. 1986. V. 28. P. 165–178.
19. Maresch W.V., Mottana A. The pyroxmangite-rhodonite transformation for the $MnSiO_3$ composition // Contribs. Miner. Petrol. 1976. V. 5. P. 69–79.
20. Mason B. Manganese silicate minerals from Broken Hill, New South Wales // J. Geol. Soc. Austral. 1973. V. 20. Pt. 4. P. 397–404.
21. Matsubara S., Kato A. Mineral chemistry of contact metamorphosed manganese ores from Fujii mine, Fukui prefecture, Japan // Mem. Natl. Sci. Mus. Tokyo, 1986. V. 19. P. 7–18.
22. Meinhold K.D., Frisch T. Manganese-silicate-bearing metamorphic rocks from Central Tanzania // Schweiz Mineral. Petrogr. Mitt. 1970. 50. P. 493–507.
23. Momoi H. Hydrothermal crystallisation of $MnSiO_3$ polymorphs // Miner. J. 1974. V. 7. P. 359–373.
24. Mottana A. Blueschist-facies metamorphism of manganese cherts: A review of the alpine occurrences. Blueschists and eclogites // Geol. Soc. Amer. Mem. 1986. V. 164. P. 267–299.

25. Peters Tj., Schwander H., Trommsdorff V. Assemblages among tephroite, pyroxmangite, rhodochrosite, quartz: experimental data and occurrences in the Rhetic Alps // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1973. V. 42. P. 325–332.
26. Peters Tj., Trommsdorff V., Sommerauer J. Manganese pyroxenoides and carbonates: critical phase relations in metamorphic assemblages from the Alps // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1978. V. 66. P. 383–388.
27. Reinecke T. Phase relations of sursassite and other Mn-silicates in highly oxidized low-grade, high-pressure metamorphic rocks from Evvia and Andros Islands, Greece // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1986. V. 94. P. 110–126.
28. Roy S. Manganese-bearing silicate minerals from metamorphosed manganese formations of India. 3. Tirodite // *Acta miner.-petrogr. Szeged.*, 1974. V. 21. P. 269–273.
29. Spisiak Ya., Hovorka D., Rybka R., Turan Ya. Spessartin a piemontit v metasedimentoch starsiecho paleozoika vnutornych Zapadnych Karpat // *Casopis pro mineralogii a geologii.* 1989. Roc. 34, 1. P. 17–30.
30. Trommsdorff V., Schwander H., Peters Tj. Mangansilikate der alpinen Metamorphose in Radiolariten des Julier-Bernina-Gebietes // *Schweiz. Miner. Petrogr. Mitt.* 1970. Bd. 50, N. 3. S. 599–605.
31. Valarelli J.V., Gonclaves E., Bricker O.P. Manganese deposits of the Maran district, Bahia, Brazil // *Internat. Geol. Cong.*, 25th, 1976, Abstracts. V. 3. P. 943.

Поступила в редакцию 26 июня 2003 г.

Рекомендована к печати А.И. Ханчуком

V.T. Kazachenko, V.V. Kiselev

The parageneses of manganese minerals as indicators of redox behavior of metamorphism of metalliferrous sediments

Mineral phase relationships in the MnO-FeO-SiO₂-O₂ system are under study. Five fields, which correspond to five mineral facies, are outlined in the diagram log f_{O_2} -T (from low to high f_{O_2}): manganosite-magnetite, hausmannite-hematite, bixbyite-hematite, and pyrolusite-hematite.

Using equilibria of Fe-Mn oxides and silicates, the mineral facies are subdivided into subfacies. Generally, oxygen fugacity during metamorphism, and thus the facial state of the manganese ores and sediments are controlled by the ratios of manganese, iron and silica and by the redox conditions of the initial sediments.

The recognition of the redox behavior of diagenesis of the initial sediments as well as the examination of the environment (pelagic, marginal-sea, etc.) of manganese deposition can involve the facial pattern of metamorphosed manganese ores. But the most reliable indicator of the environment is the ratio of the valence states of manganese and iron in the metamorphic formations, which can easily be determined using quantitative ratios of the minerals within the association.