

А К А Д Е М И Я Н А У К С С С Р

---

ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

**ГЕОХИМИЯ  
ОСАДОЧНЫХ  
МЕСТОРОЖДЕНИЙ  
МАРГАНЦА**

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

---

Москва 1963

ACADEMY OF SCIENCES OF THE USSR

---

GEOLOGICAL INSTITUTE

GEOCHEMISTRY  
OF SEDIMENTARY  
MANGANESE  
DEPOSITS

*(Transactions, vol. 97)*

---

PUBLISHING OFFICE ACADEMY OF SCIENCES OF THE USSR

MOSCOW 1963

А К А Д Е М И Я Н А У К С С С Р

---

ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

ГЕОХИМИЯ  
ОСАДОЧНЫХ  
МЕСТОРОЖДЕНИЙ  
МАРГАНЦА

*(Труды, вып. 97)*

---

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

МОСКВА 1963

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

член.-корр. АН СССР *А. В. Пейве* (главный редактор),  
*М. С. Марков, В. В. Меннер и П. П. Тимофеев*

ОТВЕТСТВЕННЫЙ РЕДАКТОР

академик *Н. М. Страхов*

---

EDITORIAL BOARD:

Corresp. member of USSR Academy of Sciences *A. V. Pieve* (Editor-in-chief),  
*M. S. Markov, V. V. Menner, P. P. Timofeev*

RESPONSIBLE EDITOR

Academician *N. M. Strakhov*



## ПРЕДИСЛОВИЕ

Осадочным марганцевым рудам посвящена очень большая литература, и тем не менее многие вопросы их геохимии освещены слабо, либо не затронуты совсем. Один из таких вопросов — это картографическое исследование размещения процентных содержаний и абсолютных масс основных рудообразующих элементов — Mn, Fe и P — на площади месторождений и сравнительный анализ полученных карт.

Другой вопрос — изучение содержания малых элементов: V, Cr, Co, Ni, Cu, Sr, Ba, Mo и т. д. и сопоставление с этой точки зрения руд разного петрографо-минералогического типа, прежде всего карбонатных, первично-окисных и окисленных вторично.

Третий вопрос, представляющий особый интерес для теории осадочного рудообразования, — это вопрос о фашиальных соотношениях рудных и рассеянных содержаний марганца и других элементов во вмещающих и замещающих руду породах.

Происходит ли формирование руд марганца на его обычном кларковом уровне или же на фоне повышенных содержаний? Иначе говоря, сопровождается ли образование марганцевых руд в каком-либо бассейне повышением содержаний этого элемента в бассейновых отложениях вообще или же руды представляют узколокальное накопление, за пределами которого содержания марганца обычные, кларковые? Наконец, какую роль в образовании марганцевых руд играют процессы седиментогенеза и диагенеза? Насколько сильно сказывается диагенетическое перераспределение марганца в образовании его высоких концентраций, а также в создании современных форм залегания марганцевых руд?

Перечисленные вопросы, поставленные мною в лаборатории геохимии осадочных пород, являются программой работ по геохимии осадочных марганцевых руд. Объектами исследования были палеоценовые руды Северного Урала и палеогеновые месторождения юга.

Статья Л. Е. Штеренберга в данном сборнике касается палеоценовых руд Северного Урала. В ней сделана попытка вкратце реализовать все основные разделы набросанной выше программы. При этом выяснился ряд интересных и существенных черт геохимии североуральских месторождений.

Прежде всего отмечается некоторая раздробленность рудного процесса в пространстве. На протяжении свыше 200 км по меридиану возникло свыше 10 небольших локальных участков оруденения с ограниченными запасами металла. Внутри каждого месторождения марганец распределен чрезвычайно прихотливо, сложно-пятнисто: мелкие линзы, богатые марганцем, сменяются породами пустыми или очень бедными марганцем. Пестрота эта проявляется и в картах процентных содержаний марганца, и в картах мощностей рудного горизонта, и в картах абсолютных масс марганца. Весьма характерно, что абсолютные массы

марганца контролируются не процентным его содержанием, как можно было бы, вообще говоря, ожидать, а мощностями рудного горизонта.

Сравнение между собой карт размещения Fe, Mn и P показывает, что никаких постоянных соотношений между этими тремя рудными компонентами нет, их распределение строго индивидуально у каждого, а соотношения варьируют при переходе от одной площади к другой. Можно лишь отметить, что содержание железа растет от северных месторождений к южным. Весьма характерно, что карбонатные руды марганца, первичные для североуральских месторождений, содержат весьма незначительные количества малых элементов. Только кобальт почти всегда показывает небольшую обогащенность относительно вмещающих пород. Ni концентрируется в рудах уже значительно меньше, а Cu — лишь изредка. V и Cr содержатся в рудах в количествах, значительно меньших по сравнению с теми, какие характерны для вмещающих пород. В этом отношении карбонатные марганцевые руды резко отличаются от окисных марганцевых руд; последние, как показывает пример современных океанских железо-марганцевых конкреций, резко обогащены большим количеством элементов — Mo, Co, Ni, Cu, Pb, Zn, Ti, Zr и другими. Интересно, что аналогичные соотношения наблюдаются и в ряду железных руд.

Как показали в свое время А. Д. Архангельский и Е. В. Копченова, первичноокисные и окисно-силикатные железные руды также обычно богаты малыми элементами, в частности V, Cr, Co, Ni, Cu, As; карбонатные же руды, напротив, резко обеднены этими элементами.

В породах, вмещающих и замещающих марганцевые руды по простиранию, содержания марганца находятся на уровне, обычном для этих петрографических типов отложений, либо даже более низком. Это означает, что нерудные типы осадков Северо-Уральского марганцево-рудного бассейна даже в большой близости к площадям рудоотложений не показывают никакого обогащения марганцем. Иначе говоря, марганцево-рудный процесс в данном случае представлял весьма локальное явление, связанное с местным усиленным поступлением с суши в море растворенных соединений марганца.

Вносимый «рудный» марганец практически почти полностью оседал в пределах рудных полей и в непосредственно прилегающих участках, а то, что не успевало здесь осесть и испытывало дальний разнос, было количественно столь незначительно, что не отразилось сколько-нибудь заметно на содержании рассеянного марганца в осадках. То же самое относится к малым элементам, сопутствующим «рудному» марганцу при его перемещении в морской бассейн.

Работы по изучению палеогенового марганцевого бассейна юга СССР пока только разворачиваются, до конца 1962 г. внимание было сосредоточено на вопросе о фациальных соотношениях рудных накопителей марганца с его рассеянными содержаниями.

Данные по Чиатурскому, Мангышлакскому и Лабинскому месторождениям были опубликованы Л. Е. Штеренбергом, Г. Ю. Бутузовой, Е. С. Тихомировой и В. В. Калининко.

Материалы по Никопольскому месторождению публикуются И. М. Варенцовым в настоящем сборнике. Оказалось, что во всех этих месторождениях наблюдается то же, что было установлено на северо-уральских рудах: марганец в рудовмещающих и замещающих породах находится на кларковом, либо даже на несколько более низком уровне. То же самое известно из работ Е. А. Соколовой по Усинскому месторождению.

Таким образом, сейчас можно уже с большим основанием утверждать, что если даже в прибрежной части какого-либо бассейна и наблюдается формирование марганцевых руд, то это никак не сказывается на содержаниях рассеянного марганца в отложениях вне рудно-

го поля. Они остаются на кларковом уровне. На том же уровне марганец находится и в пустых породах, переслаивающихся с рудными пластами в самом месторождении. Для правильного понимания осадочного рудного процесса это имеет первостепенное значение. Интересны и два других факта, установленные на Никопольском месторождении. На двух профилях от берега к пелагической части моря И. М. Варенцов подсчитал абсолютные массы марганца на разрезах зоны ближнего выклинивания, собственно рудной полосы и зоны дальнего выклинивания. Оказалось, что в зоне ближнего выклинивания абсолютные массы марганца ничтожны, а в области месторождения очень велики, причем переход от нерудной зоны к рудной очень быстрый. По направлению к зоне дальнего выклинивания абсолютные массы марганца в пределах месторождения убывают постепенно. В зоне дальнего выклинивания они намного меньше, чем в рудной полосе, но одновременно растет мощность слоев, стратиграфически эквивалентных собственно рудному горизонту. Таким образом, повышенные массы марганца в зоне дальнего выклинивания создаются не сильно повышенными содержаниями этого элемента в породах, а большими мощностями отложений, синхронных рудному горизонту.

На рассмотренном примере видно, что выклинивание руд в пелагическом направлении происходит не только при уменьшении абсолютных масс поступающего с берега «рудного» марганца, но и при разбавлении этого марганца все возрастающим количеством терригенного материала. При этом отчетливо вырисовывается довольно широкая переходная зона от руд к обычным породам с кларковым содержанием марганца. Выделение на карте этой зоны делается, насколько известно, впервые. Оно позволяет более полно представить себе процессы, происходящие при возникновении осадочных рудных месторождений вообще.

Другой любопытный факт, установленный при изучении Никопольского месторождения — своеобразное поведение железа в зоне ближнего выклинивания. Здесь, в полосе между берегом моря и зоной марганцевых руд, развиты типичные олигомиктовые кварцевые пески с некоторой, иногда значительной примесью глауконита. Для олигомиктовых кварцевых песков всегда характерны низкие содержания железа, порядка немногих десятых долей процента. Между тем, на никопольской площади в кварцевых песках зоны ближнего выклинивания среднее содержание железа составляет 2,91%, причем оно находится здесь в форме главным образом глауконита; налицо явное обогащение железом прибрежных отложений. Ни в зоне руд, ни в зоне дальнего выклинивания содержание железа не превышает кларковых величин. Приходится признать, что в Никопольском бассейне, помимо хорошо развитого рудного накопления марганца, имеет место еще зачаточный железорудный процесс, локализованный в зоне ближнего выклинивания марганцевых руд, то есть ближе к берегу, чем марганцевые руды, и следовало ожидать. Это сочетание хорошо развитого марганцеворудного процесса с зачаточным железорудным при отчетливом пространственном обособлении обоих этих процессов представляет интереснейшую и доселе неизвестную особенность Никопольского бассейна, которая имеет большое значение для теории осадочного рудообразования вообще.

Как было показано Н. И. Семеновичем для озер Карелии, образованию железных и марганцевых руд способствует хорошая вентиляция наддонной воды и ее богатство кислородом. В этих условиях растворенные соединения железа и марганца практически нацело осаждаются, совсем не накапливаясь в наддонной воде.

Совершенно иначе обстоит дело в бассейнах с застойной водой при низких Еп и восстановительной в ней обстановке. В этих условиях, напротив, железо и особенно марганец накапливаются в наддонной воде,

а осадки лишаются некоторой их доли. Впервые эта ситуация была раскрыта при гидрохимическом изучении кратерных озер Йошимурой в Японии и Руттнером в Индонезии. Оба исследователя показали, что в кислых водах этих озер содержится очень много железа (десятки миллиграммов) и марганца (миллиграммы на литр).

Статья Б. А. Скопинцева и Т. Н. Поповой знакомит нас с новым удивительным природным объектом, накапливающим марганец в наддонной воде. Таким бассейном является Черное море. В то время как в кислородной его зоне марганец едва улавливается, в сероводородной зоне он содержится в количествах до 0,3 мг/л, что следует признать очень высокой концентрацией. Во всей же массе черноморской воды содержится около  $1 \times 10^8$  т растворенного марганца. При этом, как следует из расчетов авторов, формой нахождения марганца в черноморской воде оказывается его сульфид. Что касается железа, то его накопление в водах сероводородной зоны Черного моря не происходит из-за ничтожной растворимости FeS по сравнению с MnS.

Таким образом, в отличие от кислых вод кратерных озер, пути накопления марганца и железа в восстановительных условиях черноморской воды резко расходятся. Условия кратерных озер и Черного моря демонстрируют физико-химические обстановки, которые запрещают формирование осадочных железных и марганцевых руд. Тем самым они дополнительно подчеркивают важность окислительных условий для образования этих руд. Нужно иметь в виду, однако, что все это относится лишь к литогенезу гумидного типа, а в вулканогенно-осадочном литогенезе обстоятельства могут складываться порою и иначе.

В целом все три статьи этого сборника знакомят читателя со многими новыми существенными чертами геохимии осадочного марганцеворудного процесса, что позволяет глубже понять его природу, чем это было до сих пор.

*Н. М. Страхов*

Л. Е. ШТЕРЕНБЕРГ

**ОЧЕРК ГЕОХИМИИ СЕВЕРО-УРАЛЬСКИХ  
МАРГАНЦОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ**

Изучение геохимии гумидных отложений, взятых как природное целое, ранее никем не проводилось. Работы в этом направлении, начатые не так давно в Геологическом институте АН СССР под руководством Н. М. Страхова (Лаборатория геохимии), ведутся по теме: «Геохимия гумидных отложений».

Представленный «Очерк геохимии Северо-Уральских марганцовых месторождений» является частью общих исследований по этой проблеме, выполняемой коллективом сотрудников лаборатории геохимии ГИН АН СССР.

Е. П. Молдавандцев (1937), А. Л. Загянский (1943), А. Г. Бетехтин (1944<sub>1,2</sub>, 1946), Ю. А. Асанов (1947), В. П. Ренгартен (1944<sub>1,2</sub>, 1948, 1951), Н. В. Ренгартен (1945, 1948, 1950), С. Д. Рабинович и А. И. Еремеева (1956), П. Ф. Андрущенко (1950, 1954) и другие с большой полнотой изучили геологическое строение, стратиграфию и минералогию руд Полуночного и Марсятского месторождений Северного Зауралья. Геохимическое изучение этих руд, в частности особенностей распределения элементов во вмещающих руду породах и сравнение их с распределением в рудных отложениях, в указанных выше и других месторождениях Восточного Зауралья, не проводилось.

Настоящая работа основывается на химических анализах ядерных проб вмещающих пород и руд из скважин Юркинского (включая Полуночное и другие участки), Ивдельского, Марсятского и Колинского месторождений, Андриановического профиля и Красноярского разведочного участка. Помимо этого использован фондовый материал из отчетов геологов Уральского геологического управления — С. Д. Рабинович, А. И. Краевой, В. С. Вертушковой, Л. И. Кононовой, Л. А. Умовой и Е. И. Данилиной.

**ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СЕВЕРО-УРАЛЬСКИХ  
МАРГАНЦОВОРУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ****Основные черты рудной зоны**

Отложения, слагающие разрез изученного района, подразделяются на два комплекса: породы фундамента и чехла.

Породы фундамента, относящиеся по возрасту к верхнему силуру — среднему девону, в южной части площади (Красноярское, Колинское, Марсятское и другие месторождения и разведочные участки), представлены серпентинитами, порфиритами и другими эффузивно-оса-

дочными породами, сменяющимися к востоку диоритами, гранодиоритами и гранитами. В северной половине марганценовой полосы широкое развитие приобретают пироксеново-плагиоклазовые порфириды и их туфы, известняки и другие породы. Породы коры выветривания глинистым, реже глинисто-щебенчатым элювием палеозойских пород. Мощность коры выветривания весьма непостоянная и резко изменяется на сравнительно небольших расстояниях от 1—2 до 30—40 м.

Породы собственно чехла представлены меловыми и третичными отложениями. Среди первых широко развиты континентальные отложения нижнего мела. В основании их залегают пестроцветные глины с оолитами железной руды и стяжениями сидеритов. В нижней части верхнего мела преобладают пески кварцевые, неотсортированные, с плохо окатанными зернами, с прослоями каолиновых глин. Верхняя часть разреза сложена песчано-глинистыми породами с обугленными растительными остатками и прослоями лигнитизированных глин.

Континентальные отложения сеномана представлены песчаными глинами, среди которых устанавливаются три-четыре прослоя сидеритовых песчаников, а в южной половине марганценовой полосы и гётитошамозитовые руды, обогащенные никелем (0,23%), хромом (1,15—1,66%), кобальтом (0,02%).

Отличен комплекс морских отложений сантона и кампан-маастрихта. В районе Красноярска, Колинского месторождения и разведочного профиля Андриановичи спорово-пыльцевой и диатомовые комплексы, а также комплексы фораминифер позволяют относить глауконитово-кварцевые, глинистые пески к сантону (Рабинович и Еремеева, 1956; Еремеева, 1957). На песках согласно и без видимого перерыва ложатся глауконитово-кварцевые песчаники, связанные с вышележащей толщей палеоценовых пород постепенным переходом. Возраст песчаников по положению в разрезе устанавливается как кампан-маастрихт. К северу глауконитово-кварцевые песчаники, в верхах которых наблюдаются конкреции карбонатной руды, сменяются алевритами того же состава и, наконец, в наиболее северной части полосы, в районе Ивдельского и Юркинского месторождений, они переходят в монтомориллонитовые зеленоватые глины, также обогащенные в своей верхней части карбонатом-марганцовыми конкрециями.

Палеоценовые отложения, в низах которых фиксируется основное марганцовое рудопроявление, в южной половине полосы (южнее Глухаренского месторождения) представлены опоковидными глинами, которые к востоку сменяются аргиллитоподобными.

В северной половине развиты диатомиты и глинистые диатомиты, замещающиеся к востоку аргиллитоподобными глинами. На фиг. 1 показано пространственное размещение марганцоворудных месторождений, а в табл. 1 сведены данные о размерах отдельных месторождений.

Общая длина рудной полосы с севера на юг составляет около 200 км. В пределах ее намечается ряд месторождений, неравномерно распределенных вдоль рудоносной зоны. Длина месторождений варьирует от 5,4 до 12,2 км; ширина от 0,9 до 6,4 км.

Таким образом, все месторождения, кроме Колинского, представляют собой узкие линзы и только Колинское имеет приблизительно изометричные очертания. Характерна меридиональная вытянутость почти всех месторождений, совпадающая с общим простиранием рудной зоны. Расстояния между отдельными месторождениями колеблются от 6—8 до 30—35 км, т. е. внутри рудной зоны безрудные участки резко преобладают над рудными.

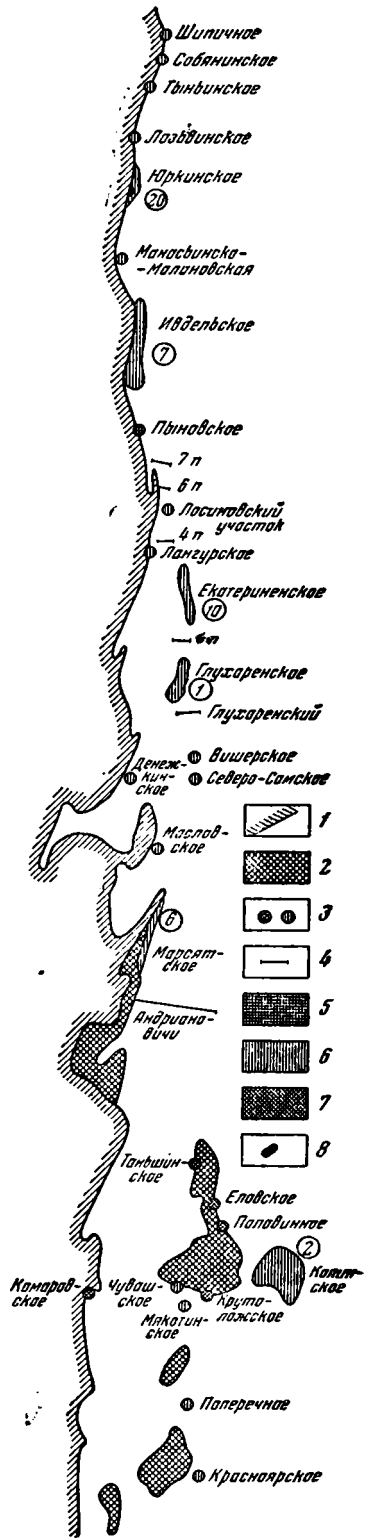
В целом рудный процесс внутри рудоносной полосы как бы рассредоточен, распределяясь среди значительного числа рудных, редко рас-

положенных очагов. Отметим, что это не своеобразный частный случай, а, по-видимому, довольно общее правило для марганцевых руд. Та же множественность и рассредоточенность руд явственно выступает в Чигатурах, Лабее, Никополе и даже Мангышлаке.

Интересно отметить залегание руды в пределах отдельных месторождений. Для месторождений со сложным строением рудного горизонта (Юркинское, Ивдельское и Екатерининское), особенно на участках их больших мощностей, весьма характерно линзовидное строение рудных тел. Здесь рудный горизонт не сплошной, а сложен большим количеством рудных линз различной мощности и длины, которые располагаются среди безрудных отложений. На участках повышенных мощностей горизонта рудные линзы обычно распределяются довольно неравномерно, часто перекрывая одна другую, чередуясь и смещаясь по простиранию породами, содержание марганца в которых находится на уровне кларков. Мощности безрудных прослоев обычно не велики (от 1—2 до 30 см, реже больше).

Примером сложного строения рудного горизонта является профиль по линии VII через восточную часть Ивдельского месторождения (фиг. 2).

По скв. 283 рудный горизонт имеет мощность 2,20 м. В нижней части он представлен глиной, обогащенной диатомеями и спикулами губок с частыми микровыделениями карбоната марганца ( $h=0,20$  м). Верхняя часть горизонта ( $h=2$  м) сложена конcretionной карбонатной рудой ( $h=0,50$  м) и карбонатной рудой сплошного строения (1,50 м). В скв. 300 (на расстоянии ~500 м от скв. 283) руда не отмечается, а в шлифах породы, которая представлена опоккой, наблюдаются отдельные мелкие сферолиты карбоната марганца. В скв. 335 рудный горизонт сплошного строения имеет мощ-



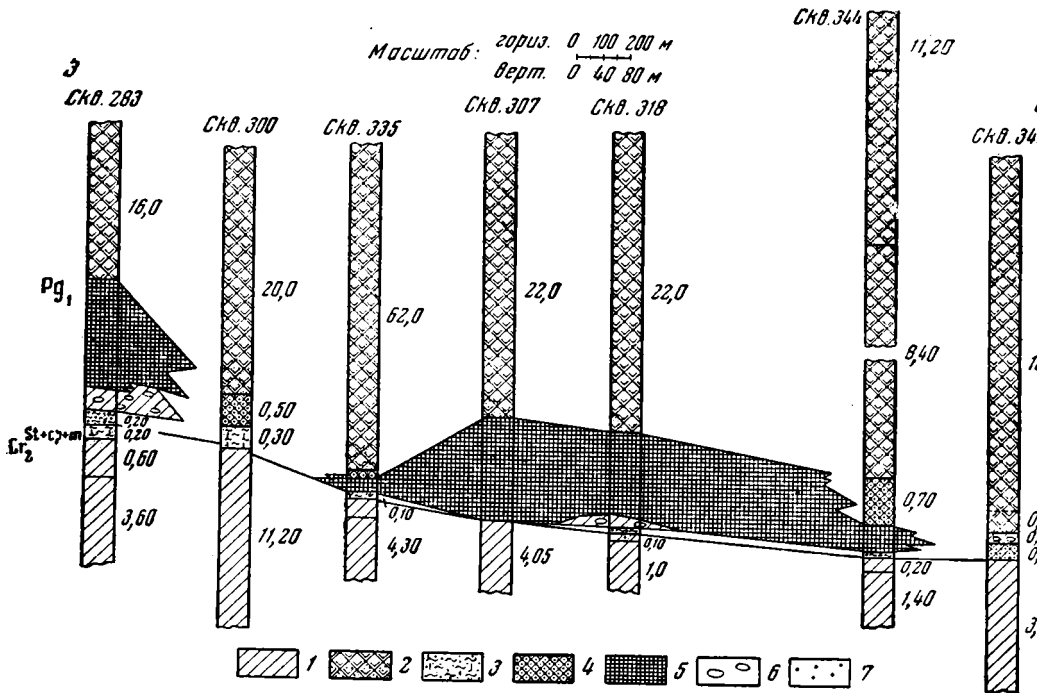
Фиг. 1. Схема основных рудопоявлений марганца Северного Урала.

1 — современная граница палеозоя; 2 — выходы серпентинитов; 3 — месторождения и участки с повышенным содержанием марганца; 4 — разведочные профили; 5 — руды железисто-марганцевые; 6 — руды карбонатные (в том числе окисленные); 7 — руды окисленные (по-видимому, переотложенные); 8 — руды окисные; цифры в кружках — относительная величина запасов марганцевых руд в условных единицах

Размеры марганцовых месторождений Зауралья

Месторождение	Длина, км	Ширина, км		Относительные величины <sup>1</sup> (по отношению к Глухаренскому месторождению)	
		Мах	Мин	площадей	запасов руд
Юркинское . . . . .	5,4	1,2	0,25	0,98	20
Ивдельское . . . . .	12,2	2,8	0,8	Нет данных	7
Екатерининское . . . . .	8,0	1,4	1,0	1,6	10
Глухаренское . . . . .	6,0	2,0	0,8	1,0	1
Марсятское . . . . .	10,0	0,9	0,5	0,3	6
Колинское . . . . .	7,6	6,4	2,0	4,4	2

ность всего 20 см ( $Mn=22,47\%$ ). В подстилающих и покрывающих породах повышенное марганцепроявление не отмечается, а находится на уровне кларков. Так, содержание марганца в глине над рудой 0,07%.



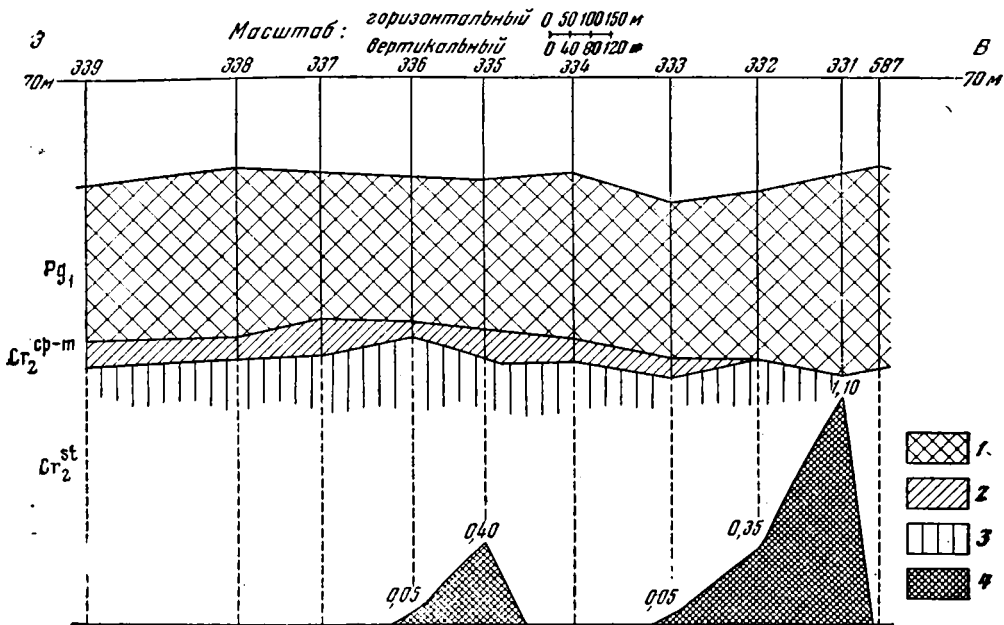
Фиг. 2. Ивдельское месторождение. Разрез по линии VII (мощности отложений указаны в метрах).

1 — глина аргиллитоподобная; 2 — глина диатомитистая; 3 — глина опоковидная; 4 — опоки; 5 — руда карбонатная, марганцовая; 6 — карбонатные марганцовые конкреции; 7 — микровыделения карбоната марганца

подрудный слой содержит  $Mn=0,16\%$ . По скв. 307 и 318 рудный горизонт имеет мощность 1,60 м. В скв. 344 наблюдается резкое сокращение мощности горизонта до 0,40 м, а в скв. 348 выделяется тонкий прослой (0,15 м) руды конкреционного строения, выклинивающийся далее к востоку (содержание  $Mn=0,28\%$ ). Рудное тело, как это видно из разреза, замещается диатомитистой глиной, среди которой наблюдаются отдельные прослойки, обогащенные карбонатами.



Иная картина на участках, где рудный горизонт имеет небольшие мощности и простое строение. Здесь обычно рудные линзы, располагаясь примерно на одном стратиграфическом уровне, сменяются одна другой, переходя в безрудные отложения как в направлении падения и восстания пород, так и по простиранию (фиг. 3).



Фиг. 3. Колинское месторождение. Разрез по скважинам линии Бс

Отложения: 1 — нижнего палеоцена ( $Pg_1$ ); 2 — кампана-маастрихта ( $Cr_2^{cp-m}$ ); 3 — сантона ( $Cr_2^{st}$ ); 4 — руда карбонатная

Из данных табл. 1 видно несоответствие между и величиной месторождения, и запасами руд. Относительная величина площадей месторождений (по сравнению с площадью Глухаренского месторождения) варьирует от 0,3 до 4,4, т. е. приблизительно в 14—15 раз, в то время как запасы руд колеблются от 1 до 20 раз. Важно, что запасы руд не связаны коррелятивно с площадями месторождений. Например, площадь Ивдельского месторождения равна площади Глухаренского, но запасы у первого в 20 раз больше, чем у второго. Площадь Марсятского месторождения в три раза меньше площади Глухаренского, но запасы в шесть раз больше, чем у первого. Эти несоответствия объясняются частью резко разными мощностями рудных линз внутри отдельных месторождений, частью же разной насыщенностью последних рудными линзами.

### Генетические типы руд и особенности их вещественного состава

А. Г. Бетехтин (1944<sub>1,2</sub>) установил, что среди североуральских руд присутствуют два типа: окисные и карбонатные. Первые развиты главным образом в Юркинском месторождении (Полуночный участок), вторые — на всех прочих. Таким образом, подавляющая масса руд представлена карбонатным типом, окисные же развиты очень мало.

Генезис окисных руд неясен. А. Г. Бетехтин считал их первичными седиментационными. Имеется, однако, много признаков того, что в действительности они — вторичные и возникли при окислении карбонатных руд. В дальнейшем поэтому мы будем интересоваться только этой последней рудной фацией.

Минералогическая порода карбонатных руд пока не вполне выяснена. По П. Ф. Андрущенко (1954), руды слагаются чаще всего кальциевым родохрозитом, гораздо реже — марганеокальцитом. То же самое принимается и Н. С. Вертушковой. Более детальные работы, проведенные нами (Штеренберг и др., 1962), показали, что руды всегда поликомпонентны и представляют тонкую механическую смесь близких по составу, изоморфно замещенных разновидностей рядов: марганеокальцит — кальциевый родохрозит и кальциевый родохрозит-олигонит-сидерит.

По генетическим признакам карбонатные руды удобно подразделить на две группы (табл. 2): 1) седиментационно-диагенетические или первичные без признаков переотложения или перемыывания и 2) седиментационно-диагенетические с признаками переотложения. Наибольшее развитие в пределах месторождений имеет первая группа, на которую при изучении обращалось особое внимание.

Группа седиментационно-диагенетических руд без признаков переотложения включает два класса руд — сплошные и конкреционные — резко различия по характеру строения.

На основании структурных признаков руд сплошного строения, в свою очередь, делятся на: а) крупно-, средне-, мелкозернистые, б) тонко- и микрозернистые. Петрографические особенности этих руд следующие:

Крупно-, средне- и мелкозернистые руды по внешнему виду похожи на песчаники светло-серого, серого и зеленовато-серого цвета. Основное их отличие от песчаников — небольшая величина нерастворимого остатка, которая изменяется, по нашим данным, от 9—10 до 35% и несколько больше. Кроме того, «песчаниковидный» облик породе придает не терригенная примесь, а оолиты и округло-овальные стяжения карбоната марганца, располагающиеся в карбонатном же или в кремнистом цементе. Как правило, эти руды массивны, но иногда и слоисты. Слоистость подчеркивается либо кремнеземом (опал и другие модификации), либо глауконитом и терригенно-обломочными минералами. Ширина слоев с глауконитом и кремнеземом обычно небольшая и колеблется в пределах 1—2 см и даже меньше, глинистые прослойки достигают до 10 и даже 15 см. Эти прослойки, однако, линзовидны и быстро выклиниваются на расстоянии 1—2 м.

Под микроскопом сплошные руды характеризуются развитием оолитов зонально-концентрического строения, сферолитов округло-овальной, иногда несколько уплощенной формы, с радиально-лучистым угасанием и неправильно округлых сгустковых образований, сложенных микрозернистыми карбонатами. Сферолиты, оолиты и сгустки карбоната марганца обычно цементируются также микрозернистым карбонатом и кремнеземом (опал). Концентры оолитов, имеющие толщину от 1—2 до сотых долей миллиметра, как правило, слагаются карбонатами марганца с различными изоморфными замещениями последнего кальцием, магнием, железом и опалом. Значительно реже в строении концентров принимают участие глауконит и пирит.

При обычно наблюдающемся чередовании участвующих в строении оолитов карбонатов марганца различного состава, среди преобладающего карбоната всегда наблюдаются тонкие неравномерные выделения карбоната другого состава, который образует соседний концентр. Центральную часть оолитов и сферолитов в рудах слагают зерна кварца, кальциевый родохрозит или марганеокальцит (Юркинское и Ивдельское

месторождения); кальциевый родохрозит или олигонит (Марсятское и Колинское месторождения). Обломочные зерна встречаются довольно редко и среди концентров, и в периферических частях сферолитов. Часто несколько мелких оолитов группируются вместе вокруг двух, трех или четырех оолитов, тогда образуются новые большие концентры.

Преобладание оолитовых и сферолитовых структур подчеркивает большую роль диагенетической стадии в формировании марганцовых руд, на что указывали Н. М. Страхов (1960<sub>2</sub>), В. И. Грязнов (1955, 1956) и другие исследователи.

Тонко- и микрозернистые руды представляют серые, зеленовато-серые, реже розовато-серые крепкие породы со слабым стекляннным блеском и неровным остроугольным изломом. Они распространены значительно меньше.

Под микроскопом среди опаловой массы или микрозернистого карбоната марганца устанавливаются сферолиты, оолиты и неправильные сгустковые выделения. На отдельных участках наблюдается коллоидное строение руд, в образовании которых участвуют карбонаты марганца различного состава, опал, реже глауконит и пирит. Эти руды часто наблюдаются в более верхних частях разрезов в виде линз, пятен и полос длиной до 1—1,5 м среди других типов руд.

По содержанию терригенно-обломочных минералов и их характеру тонко- и микрозернистые руды не отличаются от крупно-, средне- и мелкозернистых. Терригенные компоненты в руде распределены неравномерно. Конкреционные руды имеют различную форму: одни овально-округлые, зонально-концентрические, другие — линзовидные и неправильные, однородные.

Конкреции первой группы наблюдаются, как правило, среди диатомитистых, опоковидных и аргиллитоподобных глин, вмещающих и замещающих собственно рудные отложения. Длина конкреций изменяется в пределах от долей сантиметра до 5—10 см, реже больше.

Концентры достигают 5—7 мм в толщину. Одни из них сложены микрозернистым карбонатом в виде сплошных выделений или отдельных оолитов и сферолитов; другие — опалом или глауконитом. В центральных частях зонально-концентрических конкреций часты отдельные обломочные зерна кварца или их скопления; впрочем они встречаются и в периферических зонах.

Конкреционные образования линзовидной и неправильной формы массивного сложения наблюдаются среди глин и песчаников. Размеры выделений незначительны и обычно не превышают 1—2 см, реже больше. Под микроскопом видно, что эти конкреции представляют агрегаты и отдельные сферолиты микрозернистого карбоната марганца; в них среди глинистой массы наблюдаются также выделения глауконита, пирита и аутигенного фосфата.

Конкреции среди песчаников отличаются от выделений среди глин низким содержанием марганца и высоким нерастворимым остатком. Они наблюдаются в переходных слоях между отложениями кампан-маастрихта и нижнего палеоцена на площадях Марсятского, Красноярского и Колинского месторождений. Песчаники с карбонатно-марганцовистыми выделениями встречаются в прослоях, непосредственно прилегающих или замещающих конкреционные или сплошные руды.

Седиментационно-диагенетические руды подвергаются перемыву, поэтому они развиты весьма незначительно. Эти руды подразделяются по структурно-текстурным признакам на песчано-глинистые, тонкозернистые, массивные и конгломератовидные. По внешнему виду песчано-глинистые типы руд напоминают массивную песчано-глинистую породу, среди которой макроскопически устанавливаются неравномерно распределенные в ней крупные зерна кварца, обломки кремния и др.

## Типы карбонатных руд

По П. Ф. Андрущенко, 1954	Макрохарактеристика	Микрохарактеристика	Основные минералы	По Н. С. Вертушковой за 1951—1956 гг.	Макрохарактеристика	Микрохарактеристика	Основн. минералы	По Л. Е. Штеренбергу	Макрохарактеристика	Микрохарактеристика		
Слонстые	Серые, зеленовато-серые, твердые, тонко-слонстые	Тонкокристаллические разности карбоната в виде сплошных масс и сферолитов, находящиеся в тесной ассоциации с опалом	Кальциевый родохрозит (редко манганокальцит), опал, халцедон, нантронит, глауконит, сульфиды железа (пирит, марказит)	Песчаная	Светло-серая, зеленовато-серая, плотная порода; по внешнему виду напоминает песчаник	Скопления сферолитов и тонкие прослои микрозернистого карбоната, ассоциирующиеся с опалом	глауконит, монтмориллонит, бейделлит, сульфиды железа	без признаков переотложения или перемывания	Сплошные	Крупно-, средне- и мелкозернистые	Зернистая порода; напоминает по внешнему виду песчаник	Карбонат микрозернистый, слагающий оолиты и сферолиты, диаметром более 0,1 мм (тесная ассоциация с опалом)
										Тонко- и микрозернистые	Плотная порода, со стеклянним отблеском и раковистым изломом	Карбонат микрозернистый в виде отдельных сферолитов и оолитов среди сплошных выделений микрозернистого карбоната или опала
Конкреционные	Светло-серые и зеленовато-серые, плотные. Излом угловатый. Строение зонально-концентрическое	Отдельные сферолиты или скопления плотного тонкокристаллического карбоната среди опаловой основной массы	Кальциевый родохрозит. Опал, кварц, глауконит, пирит, марказит	Песчано-глинистая	Серая, зеленовато-серая, менее плотная порода, напоминает глинистый песчаник	Обломки песчанистой руды, отдельные сферолиты и их агрегаты среди чешуйчатой глинистой массы	диагенетические	без признаков переотложения или перемывания	ционные	Овально-округлые (зонально-концентрического строения)	Изолированные округло-овальные конкреции зонально-концентрического строения среди темно-серых и зеленовато-серых гли	Карбонат микрозернистый, слагающий отдельные концентры, чередующийся с опалом, реже глауконитом или пиритом (центральная часть конкреций—сферолиты, оолиты, обломочные зерна, реже глауконит)

Крупножелезковые	Светло-серые караваяе-подобные	Тонкокристаллический карбонат сплошного строения	Кальциевый родохрозит. Опал, кварц пирит, марказит, монтмориллонит	Глинистая	Глина серая и зеленовато-серая с беспорядочно расположенными мелкими включениями карбонатной руды	Скопления сферолитов, или участки микрозернистой руды сплошного строения, беспорядочно расположенных среди глинистой массы	Седиментационно-Олигонит*, кальциевый родохрозит (редко манганокальцит), кварц, опал.	в Конкре	Линзовидные и неправильные (однородного строения)	Линзовидные и неправильные по форме выделения карбоната марганца серого цвета среди темно-серых и зеленовато-серых глин	Карбонат микрозернистый, слагающий оолиты, сферолиты и их агрегаты среди глинистой основной массы
									Неправильные выделения среди мелкозернистого песчаника	Выделения микрозернистого карбоната в виде сплошных масс цемента в мелкозернистом песчанике и др.	
Кремнистая	Конкреционная-глинистая	Глина с различным количеством обломков песчаных и кремнистых типов руд, конкреций и гравийных зерен	Участки сферолитов и песчанистой руды среди глинистого вещества	Кремнистая	Серая, зеленовато-серая, плотная порода с неровным раковистым изломом	Скопления сферолитов среди опаловой основной массы	с признаками перемывания и переотложения	Песчано-глинистые	Песчано-глинистая порода, обогащенная обломками карбонатной руды и терригенно-глинистого материала	* Переотложенные обломки зернистой карбонатной руды (сферолиты, оолиты и др.) среди песчанистой глины. Текстура беспорядочная	
		Тонкозернистые массивные	Тонкозернистая, серая и зеленовато-серая порода; напоминает песчаник		Обломки сферолитов и оолитов среди тонкозернистой переотложенной карбонатной массы						
							Конгломератовидные	Конгломератовидно-брекчиевидная порода (галька, гравийные зерна и др., цемент участками глинистый)	Обломки различной степени окисленности карбонатной руды (до гравийных размеров) среди обломков пород. Сортировка плохая. Цемент на некоторых участках глинистый		

\* Наблюдается только в Серовской группе месторождений.

Под микроскопом видно, что эта порода отвечает процессу начала подводного размыва и переотложения образовавшегося карбоната марганца. Здесь — неправильные обломки сферолитов, слабо окисленных карбонатов марганца, присутствует глинистое вещество, обломочные минералы сортированы очень плохо. Только иногда макроскопически, в слоях песчаной и песчано-глинистой руды можно наблюдать некоторые признаки неправильной крупной слоистости, подчеркиваемой крупными обломками руды и гравийными зернами.

Тонкозернистые руды внешне напоминают песчаники темно-серого цвета, массивного сложения. Этот тип руды знаменует дальнейший этап переотложения сферолитов и оолитов карбоната марганца. В отличие от песчано-глинистой руды, под микроскопом устанавливаются также слабо окисленные обломки сферолитов и оолитов и отдельных агрегатов карбонатов марганца явно переотложенного характера, с значительно меньшим количеством песчано-глинистого материала и без него. В последнем случае процесс перемыва и переотложения сформировавшейся карбонатной руды дошел до конца и все более легкие компоненты (обломки пород, минеральные зерна и глинистое вещество) были вынесены, создав естественный концентрат рудных компонентов.

Конгломератовидные (брекчиевидные) руды встречаются еще реже. Для них характерны гальки, крупные обломочные зерна, гравий (оолиты, руда, порода, минеральные зерна) среди песчано-глинистого вещества.

Для конгломератовидных руд характерна неправильная крупноволнистая слоистость. Небольшое количество цемента и его глинистый состав делают эти руды довольно рыхлыми. Под микроскопом среди песчано-глинистой основной массы наблюдается большое количество беспорядочно расположенных, плохо отсортированных обломков пород и окисленных разновидностей карбоната марганца (вернадит, манганит и другие, см. табл. I, II, III).

При рассмотрении разных структурных типов руд естественно возникает вопрос, отражается ли в какой-либо степени различие структурных признаков руд также и на их химическом или минералогическом составе или же разные структурные типы однородны химико-минералогически?

Из данных табл. 3 видно, что никаких четких различий в химическом составе (и, очевидно, в минералогическом) между сплошными и конкреционными рудами из разных месторождений нет. Еще более наглядно это видно на треугольной диаграмме (фиг. 4).

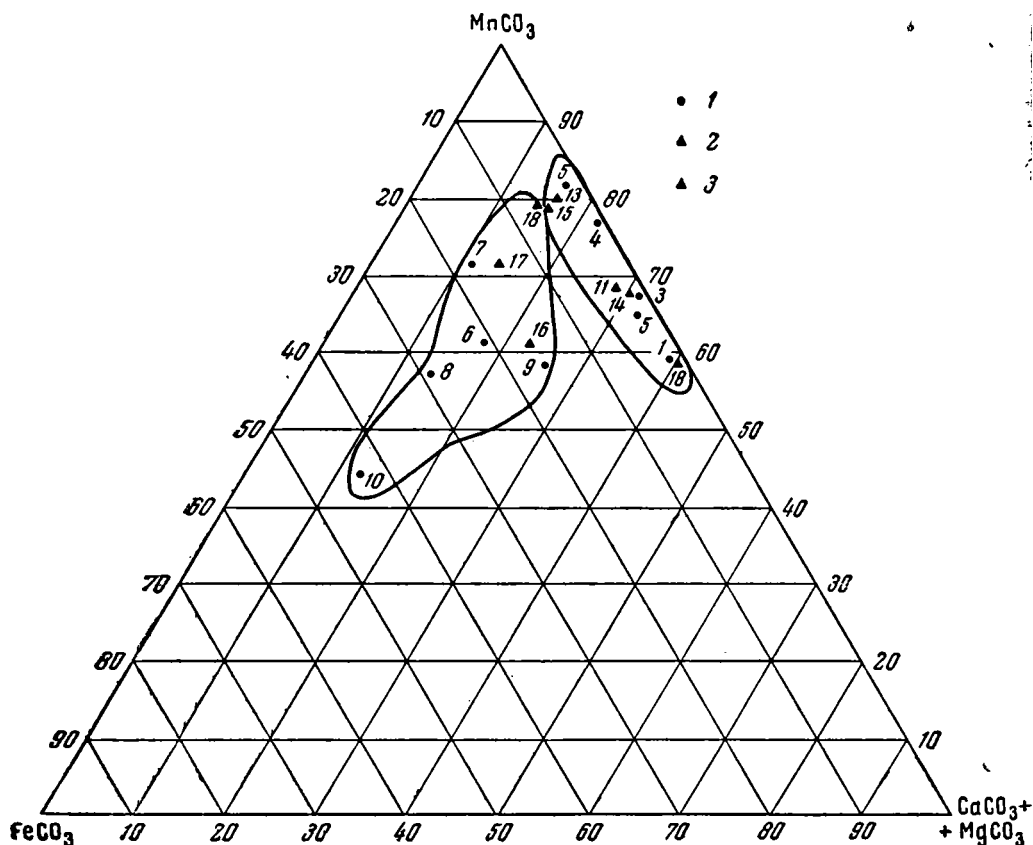
В вершинах диаграммы располагаются величины  $MnCO_3$ ,  $FeCO_3$  и  $CaCO_3 + MgCO_3$ . Такая группировка солей на диаграмме взята потому, что  $MgCO_3$  в рудах играет второстепенную роль и изменяется в значительно меньших пределах, чем  $FeCO_3$  и  $MnCO_3$ . На диаграмму нанесены результаты пересчета на карбонатную часть по каждому образцу. Рядом с точками (руда сплошного строения) и треугольниками (руда конкреционного строения) стоит порядковый номер химического анализа, результаты которого приводятся нами в табл. 3. Рассмотрим верхнее поле, располагающееся параллельно одной из сторон треугольной диаграммы, на которой отложены величины  $MnCO_3$ . Для него характерны широкие диапазоны изменений  $MnCO_3$  (от 59 до 82%) и  $CaCO_3 + MgCO_3$  (от 43 до 14%). Содержание  $FeCO_3$ , как видно из диаграммы и табл. 3, меняется в незначительных пределах (1—6%). В это поле попадают руды Юркинского и Ивдельского месторождений. Они сложены либо мanganокальцитом с примесью кальциевого родохрозита, либо кальциевым родохрозитом с примесью мангано-кальцита вне зависимости от их текстурно-структурных различий. На диаграмме последнее отражается в совместном нахождении руд сплошного и конкреционного строения в одном поле.

Таблица 3

## Состав карбонатных марганцевых руд (в %)

Тип руды		Месторождение	Место отбора проб для анализа	Номер анализа	CaO	MnO	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P	Минеральный нерастворимый остаток	Содержание SiO <sub>2</sub> аморф.	Содержание компонентов в % от суммы карбонатов				
														CaCO <sub>3</sub>	MnCO <sub>3</sub>	FeCO <sub>3</sub>	MgCO <sub>3</sub>	
Конкреционный строения	Мелкозернистая	Неправильные выделения	Колинское	Скв. 607, обр. 4а	18	5,99	32,20	3,30	0,52	2,01	2,68	Нет	21,00	0,74	14,24	78,78	6,98	Нет
	Среднезернистая		Колинское	Скв. 607, обр. 4б	17	3,61	30,43	5,90	0,80	2,13	0,53	0,09	25,22	3,87	9,42	72,00	13,88	4,70
	Мелкозернистая		Ивдельское	Скв. 344, обр. 4	16	5,23	18,17	4,74	0,29	2,01	0,31	0,01	44,86	1,34	19,28	60,85	15,79	4,08
	Тонкозернистая	Округло-овальной формы	Юркинское	Скв. 54, обр. 7	15	4,14	30,62	2,42	0,35	1,45	1,02	Нет	33,05	17,42	11,55	77,60	6,10	4,75
	Мелкозернистая	Неправильные выделения		Шахта 5, обр. 5	14	10,69	31,98	0,79	0,38	2,53	1,74	0,07	15,58	0,72	25,48	68,63	1,68	4,21
		Округлой формы		Шахта 5, обр. 4	13	11,23	32,05	1,36	0,38	2,24	0,75	0,06	15,92	0,40	14,30	79,58	3,32	2,80
	Среднезернистая	Округло-овальной формы		Шахта 5, обр. 1а	12	15,34	29,40	0,57	0,24	2,91	1,05	Следы	11,33	0,52	34,54	59,36	1,12	4,98
		Округло-зонально-концентрическая	Шахта 5, обр. 5а	11	12,12	32,21	1,15	0,20	2,33	1,69	0,04	14,53	0,72	27,73	68,15	1,68	2,44	
	Сплошного строения	Тонкозернистая	Колинское	Скв. 474, обр. 1	10	5,94	18,92	17,55	2,21	2,13	1,86	0,16	18,45	1,00	13,33	45,06	41,61	Нет
		Мелкозернистая		Скв. 660, обр. 4	9	6,73	23,40	7,78	6,40	2,64	2,77	Не опр.	18,73	Не опр.	18,30	57,50	15,70	8,50
Среднезернистая		Скв. 532, обр. 1		8	3,87	30,91	16,13	0,16	2,53	0,81	Нет	9,57	1,88	7,82	56,72	29,45	6,01	
Мелкозернистая		Марсятское	Скв. 148, обр. 2	7	3,04	32,02	7,43	0,51	1,95	0,51	0,04	21,74	0,34	7,40	71,28	16,46	4,86	
			Скв. 314, обр. 4	6	4,39	26,88	9,47	0,60	2,30	1,16	Нет	21,72	Не опр.	10,96	60,97	24,38	6,69	
Тонкозернистая		Ивдельские	Скв. 307, обр. 9	5	3,62	29,80	0,58	1,00	1,72	1,15	Не опр.	34,40	» »	11,00	81,90	1,63	5,47	
Среднезернистая			Скв. 50, обр. 3	4	5,88	32,85	0,72	1,28	2,39	0,54	» »	23,97	» »	14,80	76,50	1,50	7,20	
Мелкозернистая	Юркинское	Шахта 5, обр. 1	3	13,81	32,44	0,43	0,48	1,89	1,17	0,10	10,59	0,60	29,23	65,02	0,86	4,89		
Среднезернистая		Скв. 55, обр. 14	2	11,78	31,55	1,00	0,26	3,35	0,53	Нет	16,13	7,36	26,83	65,26	2,05	5,86		
			Шахта 5, обр. 4а	1	16,08	28,31	0,72	0,42	2,69	1,80	0,09	12,50	0,22	35,64	58,87	1,48	4,01	

В другую полосу, идущую параллельно правой стороне треугольной диаграммы, укладываются руды Марсятского и Колинского месторождений. Сюда же, но значительно реже, попадают некоторые руды Ивдельского месторождения с несколько более высокими содержаниями железа. Такие руды локализованы, как правило, в крайней юго-западной части Ивдельского месторождения. И в данном случае руды сплошного и конкреционного строения попадают на одно поле, что свидетельствует о близости их химического состава.



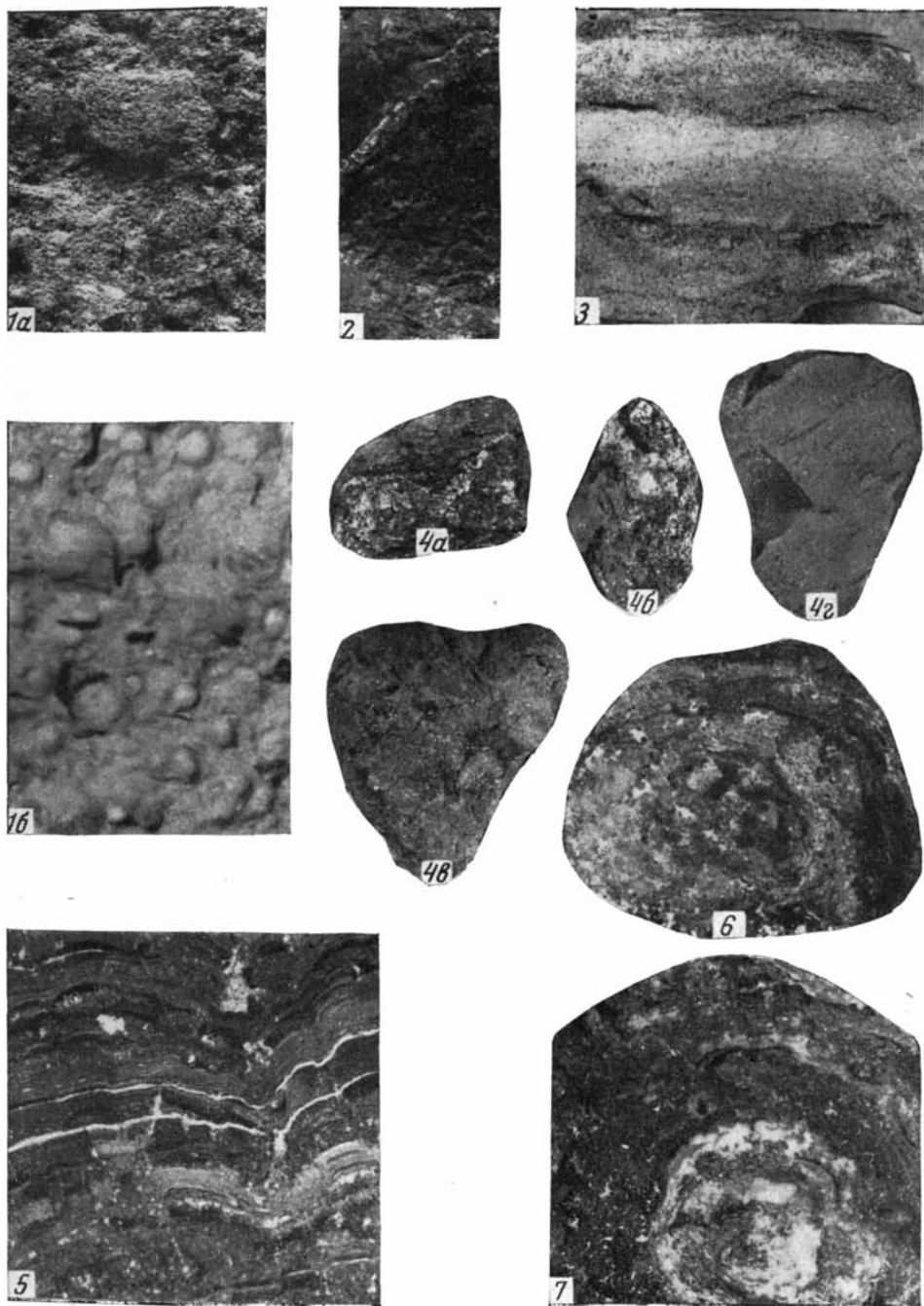
Фиг. 4. Диаграмма соотношений компонентов карбонатных марганцевых руд. Подробные объяснения см. в тексте (стр. 18 и табл. 3).

1 — руды сплошного строения; 2 — руды конкреционного строения, 3 — порядковый номер химического анализа

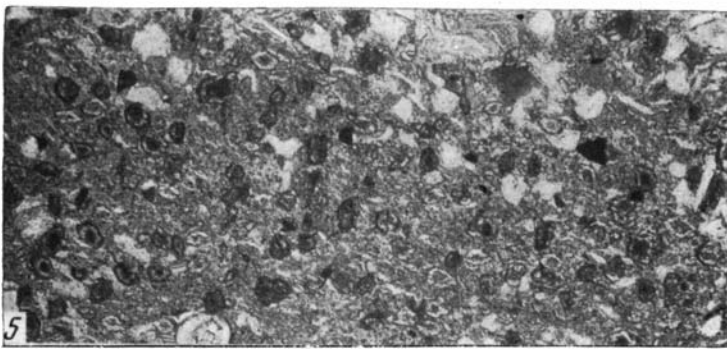
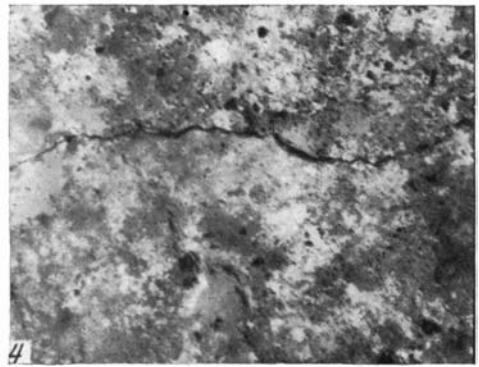
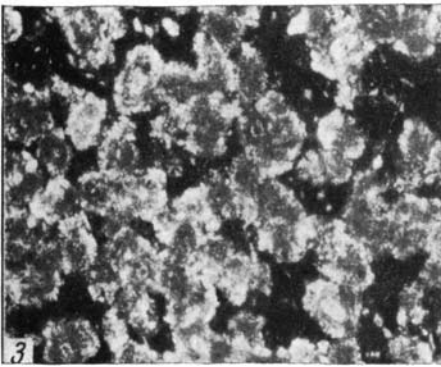
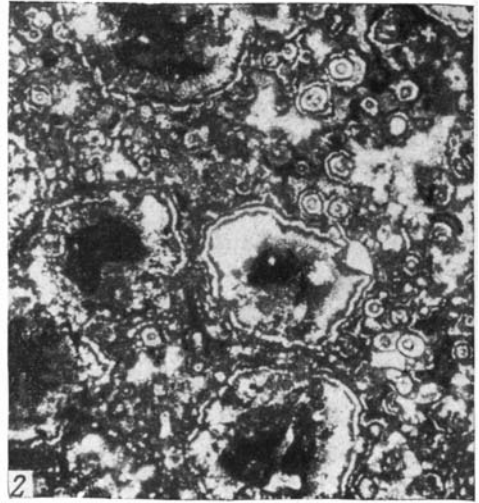
Выделенные типы руд являются крайними членами рядов, между которыми существуют постепенные переходы. Так, часто среди прослоев руд крупно-, средне- и мелкозернистых типов наблюдаются тонкие линзовидные прослойки, мелкие линзы и микроучастки тонко- и мелкозернистых руд и, наоборот, среди прослоев микро- и тонкозернистых руд наблюдаются участки, линзы и т. д. крупно-, средне- и мелкозернистых. Такие же переходы наблюдаются и между классами сплошных и конкреционных руд.

Обычно руды сплошного строения сменяются в разрезе и по простиранию конкреционными; между ними существует тесная генетическая связь. Увеличение количества макро- и микроконкреций одновременно с уменьшением роли цемента (глинистого или кремнистого)

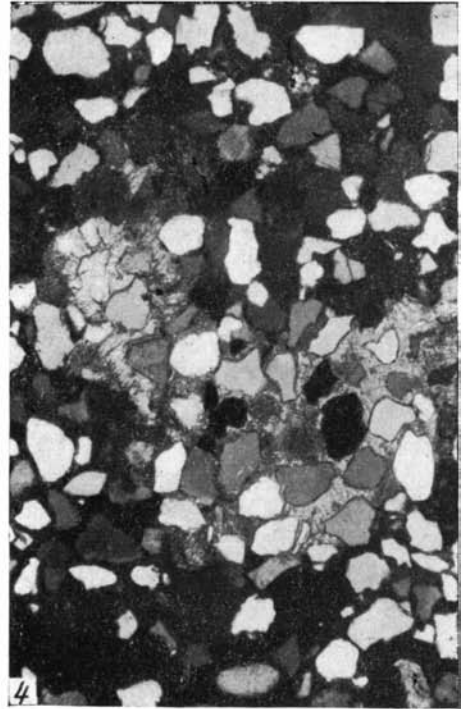
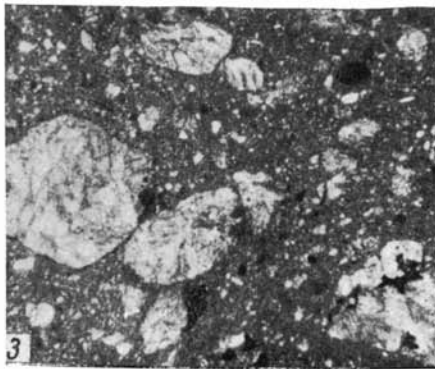
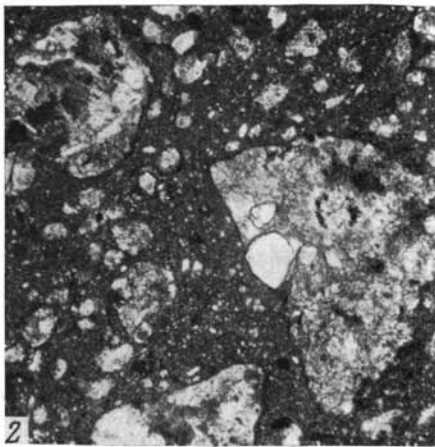
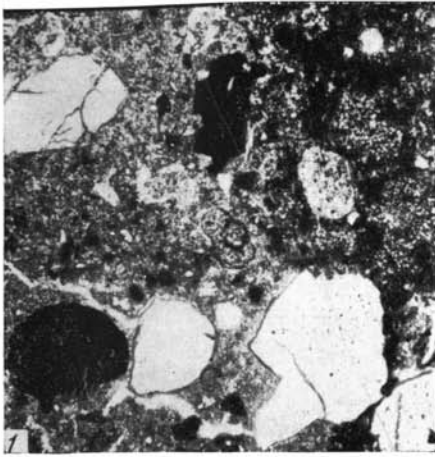




- 1 а. Руда карбонатная, среднезернистая, естественный скол. Нат. вел.  
 1 б. То же. Увел. 7.  
 2. Руда мелкозернистая, естественный скол. Увел. 2  
 3. Прослой мелкозернистой руды (более светлое) среди среднезернистой. Нат. вел.  
 4 а, б, в. Включения среднезернистой руды среди опоковидной глины. Нат. вел.  
 5—7. Внешний вид конкреционных руд (зонально-концентрического строения). Нат. вел.



1. Руда среднезернистая. На микрофотографии видны сферолиты карбоната марганца среди глинисто-кремнистой основной массы. Свет проходящий без анализатора. Увел. 46.
2. Руда мелкозернистая с крупными оолитами. Шлиф окрашен алizarинном-рот. Темные концентры — марганец-кальцит, светлые — кальциевый родохрозит. Свет отраженный, без анализатора. Увел. 46.
3. Руда мелкозернистая. Неправильноокруглые выделения среди опаловой массы. Основная масса кремнистая. Свет проходящий, николи скрещены. Увел. 46.
4. Мелкозернистая руда в виде сплошных выделений. Свет отраженный, николи скрещены. Увел. 46.
5. Руда мелкозернистая. Округлые и неправильно округлые выделения карбоната марганца среди глинисто-кремнистой основной массы. Свет проходящий, без анализатора. Увел. 60.



1. Переотложенная руда. Видны обломки сферолитов, кварцевые зерна, окисленный глаукозит и другие минералы. Свет проходящий, николи скрещены. Увел. 110.
2. Переотложившаяся руда. Минеральных зерен почти нет. Присутствуют обломки сферолитов. Последние сцементированы карбонатной тонкозернистой массой. Свет проходящий, николи скрещены. Увел. 110.
3. Переотложенная руда. Минеральных зерен нет. Обломки сферолитов и оолитов сцементированы тонкозернистой карбонатной массой. Свет проходящий, николи скрещены. Увел. 110.
4. Руда конкреционная, типа неправильных выделений карбоната магранца среди песчанников. Свет проходящий, николи скрещены. Увел. 46.
5. Конгломератовидная руда (переотложенная). Среди грубообломочного материала видны крупные, до 5 см в длину, обломки окисленной руды, представленной псиломеланом и пиролюзитом. Нат. вел.

приводит к образованию руд сплошного строения и наоборот. Это говорит о том, что по своему генезису выделенные нами классы руд сплошного и конкреционного строения весьма близки и в их образовании существенное значение принадлежит, с одной стороны, эффективности поступления марганца в нижнепалеоценовый морской бассейн, а с другой,— процессам стягивания марганца с образованием конкреций (при недостаточном его поступлении) в диагенезе. Генетическое родство сплошных и конкреционных руд также подчеркивается тождеством их минералогического и химического состава.

Различия между рудами сплошного и конкреционного строения являются и в случае, если последние анализировать вместе с глинистым цементом, без их предварительного обогащения. Тогда в кондиционных рудах содержания марганца изменяются в весьма значительных пределах (от 35—30% до 2—1% и меньше), что вполне закономерно при выклинивании той или иной рудной линзы и переходе ее в безрудные отложения. В рудах сплошного строения содержания марганца меняются в незначительных пределах — от 12—13 до 30%, редко больше. Пониженные величины марганца, как правило, связаны с повышенными количествами кремнезема, железа или кальция.

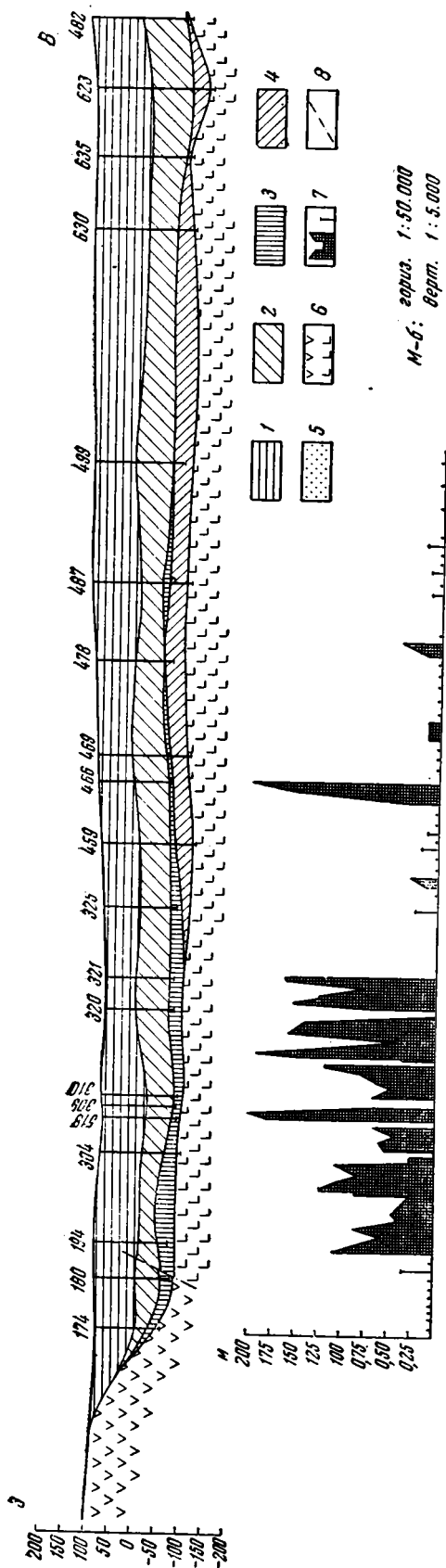
В некоторых случаях величина процентного содержания марганца в конкреционных рудах не только зависит от коэффициента конкреционности и вещественного состава конкреций, но и от интервала опробования. Иногда процентные содержания несколько занижались при большом интервале опробования и малой мощности собственно конкреционных прослоев, если последние неравномерно распределяются по разрезу.

### **Размещение марганцовых руд внутри месторождений**

Весьма интересные детали рудного процесса выясняются при изучении локализации рудных линз (или рудного горизонта в целом) внутри месторождений. Рассмотрим этот вопрос последовательно на каждом из месторождений, начиная с юга.

В пределах Колинского месторождения рудный горизонт представлен большим числом рудных линз. Мощность их в основном колеблется до 1, 1,50 м, реже больше. Разрез через Колинское месторождение (фиг. 5) показывает, что рудонакопление приурочивается в основном к зоне наибольшего погружения дна палеоценового моря и не распространяется как на запад в сторону Кольского серпентинитового массива, так и на восток в направлении к Шалашихинскому поднятию. На существование в нижнепалеоценовое время рельефа сложного строения морского дна указывает выклинивание мощностей этих отложений и смена их состава. Так обычно в сторону поднятий устанавливается поглубине пород, они приобретают все более песчаный облик; одновременно происходит уменьшение их мощности. Отметим, что залегание палеоценовых отложений хорошо согласуется с характером рельефа палеозойского ложа, увеличиваясь в мощности в более пониженных частях впадин и уменьшаясь на приподнятых участках.

На разрезе (фиг. 6), построенном по простиранию Колинского месторождения, заметно уменьшение мощности рудного горизонта до полного выклинивания в южном направлении, т. е. в сторону поднятия ложа нижнепалеоценового моря. На севере, где не установлена окончательная граница месторождения, рудный горизонт имеет мощность 1 м (скв. 613), но можно предполагать, что и в этом направлении поднятие палеозойского фундамента приведет также к выклиниванию пласта.



Фиг. 5. Колинское месторождение. Профиль построен в широтном направлении.

Отложения: 1 — палеоген — четвертичные (Pg<sup>1</sup>+Pg<sup>2</sup>+Q); 2 — нижнего палеоцена (Pg<sup>1</sup>); 3 — верхнего палеоцена (Pg<sup>2</sup>); 4 — нижнего мела (Cr<sub>1</sub>); 5 — триаса + юры (T<sub>2</sub>+J); 6 — палеозой (серпентиниты, граниты, диориты и др.); 7 — мощности рудного горизонта; 8 — линии разломов

Таким образом, Колинское месторождение располагается в широкой, но неглубокой депрессии.

Н. И. Архангельский (1959, 1960), рассматривая историю развития структур на данной территории, отмечает значительное влияние на строение верхнемезозойских и палеогеновых отложений глубинных разломов и крупных плективных складок фундамента. В отложениях мезозоя и палеогена эти движения отразились в образовании флексур и разрывных дислокаций. В результате были сформированы два неглубоких грабена и разделяющие их горстовое поднятие. Западный грабен — Замарайская депрессия, восточный — Сосьвинская; к последней приурочено указанное нами Колинское месторождение марганцовых руд, богатых железом.

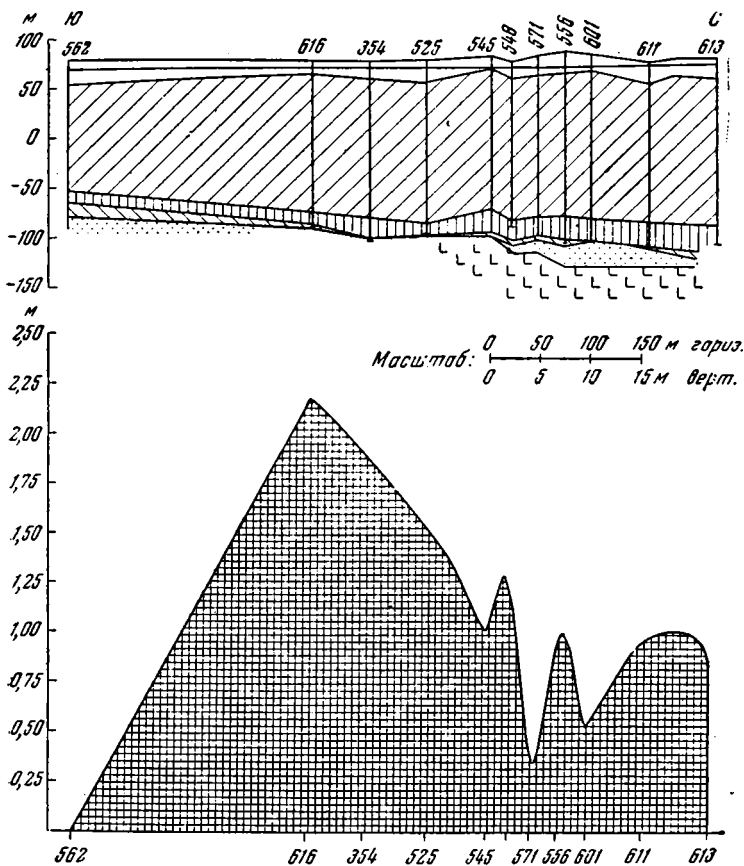
Глыбовые движения начались на указанной площади с юры или нижнего мела, когда сформировались мелкие грабены и горсты, амплитуда которых была приблизительно равна мощности накопившихся в грабене осадков.

В более молодое время (альб — палеоцен) рост структур продолжался, причем в верхнем меле он имел замедленный характер, вновь ускоряясь в палеоцене и олигоцене.

К северу от Колинского месторождения находится Марсятское, примыкающее к серпентинитовому массиву. Рудный горизонт на площади Марсятского месторождения представлен одним

пластом небольшой мощности — 1—3 м. Руды карбонатные. Ширина месторождения небольшая, 0,5—0,9 км. На профилях (фиг. 7) видно, что рудные тела располагаются на западном борту депрессии или в центре ее.

Севернее Марсятского месторождения, в разбуренном Вышерском разрезе рудные линзы фиксируются спорадически, хотя и достигают по отдельным скважинам мощности 0,80 и 2,70 м (фиг. 7, Б). Руды локализованы на восточном крыле впадины.



Фиг. 6. Колинское месторождение. Профиль построен в меридиональном направлении

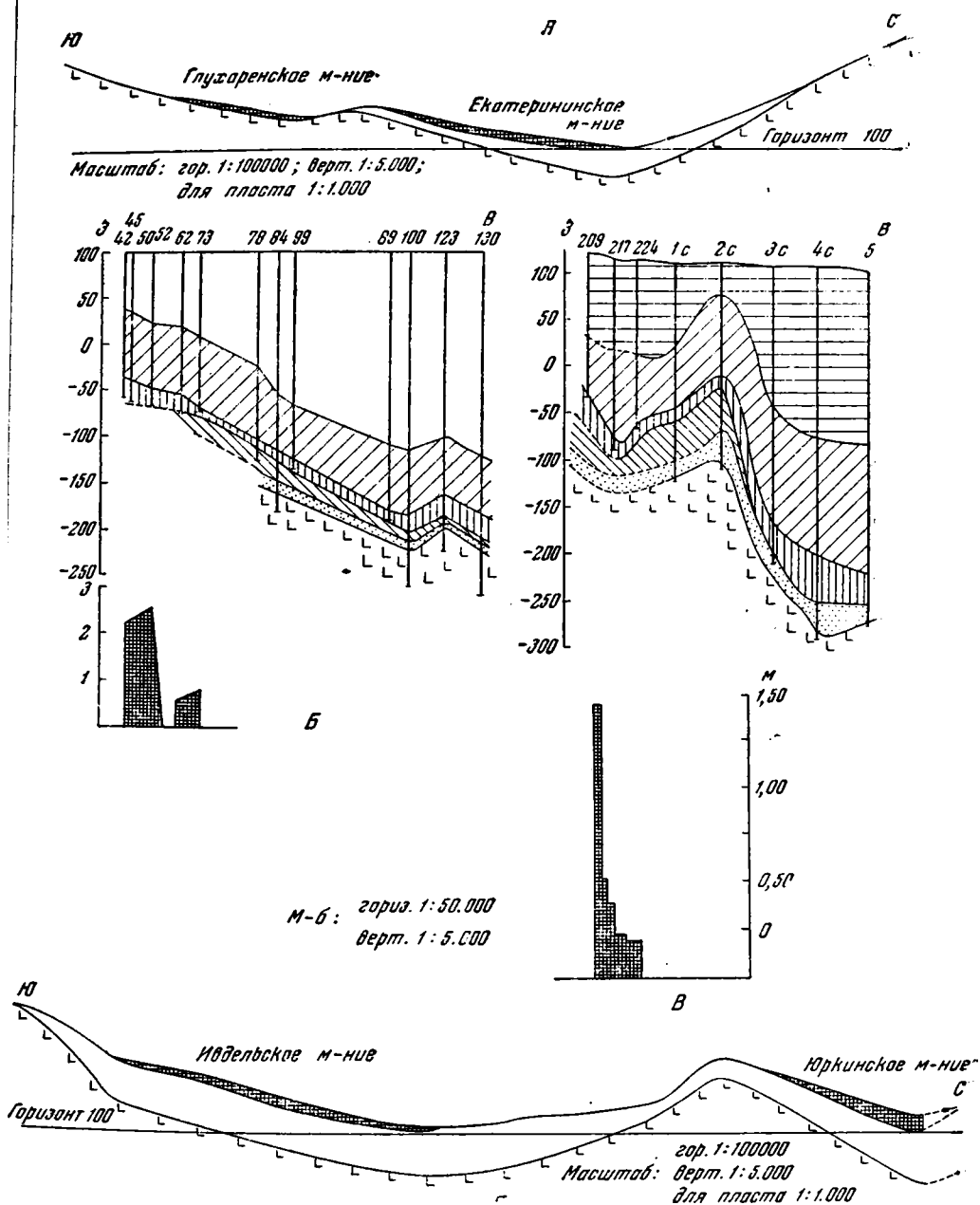
Условные обозначения см. на фиг. 5

Глухаренское месторождение, расположенное вблизи выходов порфиритов на поверхность, обладает наименьшими запасами руды. Оно приурочено к западному борту депрессии (фиг. 7, В). Рудный горизонт представлен одним пластом, обычно малой мощности. Строение его чрезвычайно невыдержанное.

Севернее, между Глухаренским и Екатерининским месторождениями, пробурено несколько скважин по так называемой линии I—II (фиг. 7, Г). Рудопроявление приурочено к западному борту депрессии. Мощность отдельных рудных линз достигает 0,4 м.

Схематический меридиональный профиль, построенный через Глухаренское и Екатерининское месторождения, показывает, что последние располагаются в пониженных частях рельефа, выклиниваясь на поднятиях (фиг. 8, А).





Фиг. 8. Профили и разрезы (А) — по Глухаренскому и Екатерининскому месторождениям; (Б) — Ивдельскому (разрез XXV); (В) — Юркинскому; (Г) — Ивдельскому и Юркинскому.

Условные обозначения см. на фиг. 5

Незаштрихованное поле (А и Г) — нерасчлененные отложения от юры до палеогена



Разрезы по Ивдельскому и Юркинскому месторождениям (фиг. 8, *Б* и *В*), имея определенные сходства, указывают на согласованность залегающих пород фундамента и чехла. Меридиональный профиль, построенный по профилю через Ивдельское и Юркинское месторождения (фиг. 8, *Г*), также убеждает нас в приуроченности этих месторождений к пониженным участкам.

Таким образом, в результате изучения строения рудного горизонта (по целому ряду месторождений и участков) мы убеждаемся в том, что промышленные концентрации марганца сосредоточены в депрессиях, существующих во времена марганценакопления, или на их западных бортах. Тектоническая природа депрессий и поднятий не вызывает сомнения и согласуется с теми продольными меридиональными разломами в фундаменте и их отражениями в чехле, которые были описаны В. Н. Соболевской (1958) и Н. И. Архангельским (1960).

Подновление нарушений по времени хорошо фиксируется с помощью анализа мощностей отложений на взброшенных и опущенных полях. Так, например, на участках основного взброса вблизи Юркинского месторождения мощности рудного горизонта и нижележащих отложений к востоку от взброса почти в пять раз больше мощностей тех же отложений к западу от него. В опущенном крыле отложения нижнего мела имеют мощность до 30—40 м, а во взброшенном они отсутствуют, и на коре выветривания непосредственно залегают нижнепалеоценовые пески и глины. На поднятых участках рудный горизонт ложится на нижнемеловые отложения, на породы коры выветривания ( $T_2+I$ ) и палеозоя, в то время как в опущенном крыле наблюдается полный разрез.

На фиг. 9, *А* и *Б* приведены составленные нами схематические структурные карты поверхностей палеозоя и подошвы рудного горизонта. Бросается в глаза их полная идентичность, что видно и на разрезах по отдельным месторождениям. Стратоизогипсы проведены нами через 50 м и, конечно, многие мелкие детали с помощью этих схем мы не можем установить, однако основные особенности строения фундамента и отраженное строение подошвы рудного горизонта все же удается подметить.

Так, в ряде случаев стратоизогипсы фундамента и соответственно подошвы рудного горизонта (более сглаженно) изменяют свое направление с меридионального на северо-восточное или почти широтное, указывая на не только меридиональные, но и на широтные разломы, существование которых в пределах Западно-Сибирской низменности и Восточного Зауралья отмечено В. Н. Соболевской (1958).

В. Н. Соболевская отмечает, что уступы широтного или близкого к широтному направления значительно менее развиты, чем меридиональные, формировались в течение длительного времени, контролируя изменение мощностей и полноту разрезов осадочных образований.

В табл. 4 сопоставлены мощности подрудных отложений и горизонтов, синхронных рудным породам. Как видно, мощности в основном возрастают с юга на север. Некоторое исключение представляет Глухаренское и Юркинское месторождения, располагающиеся западнее, чем остальные рассматриваемые площади.

Сходная картина увеличения мощностей с юга на север наблюдается и для более молодых отложений, свидетельствуя, что в более молодое мезозой-кайнозойское время происходили тектонические подвижки, контролировавшие ход осадконакопления (табл. 5).

Таким образом, меридиональные разломы в фундаменте, создавшие в осадочном чехле поднятия и депрессии, контролировали ширину месторождений, поскольку последние располагались либо на западных бортах депрессий, либо в центре их; широтные и субширотные разломы контролировали длину месторождений.



Мощности вмещающих и подстилающих отложений (в м)

Возраст отложений	Красноярский участок	Месторождение					
		Коллинское	Марейское	Глухаринское	Екатерининское	Ивдельское	Юркинское
Нижнепалеоценовые (Pg <sub>1</sub> ) . . . . .	35	60	60	80	140	190	290
Подрудные (Cg <sub>2</sub> +Cg <sub>1</sub> +T <sub>2</sub> +I) . . . . .	92	117	163	41	191	377	210

Изложенный фактический материал показывает, что расположение месторождений на шельфе нижнепалеоценового моря было не случайным, а подчинено общему тектоническому плану данного района.

Таблица 5

Мощность покрывающих отложений (в м)

Возраст отложений	Месторождение			
	Красноярское	Коллинское	Ивдельское	Юркинское
Четвертичные (Q) . . . . .	15	24	70	300
Верхний палеоген (Pg <sub>3</sub> ) . . . . .	—	—	30	70
Средний палеоген (Pg <sub>2</sub> ) . . . . .	25	70	230	Нет данных

### Общие выводы

Все вышеизложенное позволяет сделать несколько существенных выводов относительно условий формирования североуральских марганцеворудных месторождений.

1. Рудный процесс был локализован на большом протяжении в полосе более или менее параллельной береговой линии. В пределах же самой полосы он был рассредоточен на значительных участках, разделенных безрудными промежутками, более значительными по размерам.

2. Рудные площади, как правило, представляли очень узкие полосы в 1—2 км шириной, вытянутые в меридиональном направлении соответственно общей ориентации рудной полосы в целом. В каждом месторождении руды локализованы преимущественно в одном — базальном — рудном горизонте, но последний сам состоит из серии рудных линз очень ограниченного размера и варьирующих мощностей.

3. Руды подчинены зоне кремнистых отложений — диатомитов и опоковидных глин, — которые на восток, к центру бассейна, сменялись собственно глинистыми осадками.

4. Минералогический состав седиментационно-диагенетических руд не зависит от структуры.

5. Рудные накопления локализованы на западных крыльях или в центральных частях тектонических депрессий дна палеоценового моря, которые в рельефе бассейна были впадинами и ловителями тонкого материала, в составе которого в период рудоотложения находились и марганцевистые взвеси.

6. Перемывы и переотложения материала при формировании руд были редки.

7. Особенно существен и интересен вывод о своеобразной тектонической локализации руд.

Среди основных факторов, способствующих возникновению осадочных руд, весьма важное значение имеет, как известно, особая палеогеографическая ситуация, ослабляющая интенсивность гидродинамического режима. Наиболее благоприятными для рудообразования являются площади моря с изрезанными береговыми линиями, с многочисленными островами, отмелями и впадинами. В этих условиях гидродинамический режим ослаблен и вынос тонких частиц из прибрежной зоны в глубоководную минимальный (Страхов, 1960, 2).

При изучении марганцовых месторождений Грузии (Бетехтин, 1944, 2, 1946; Авалиани, 1958), Украины (Грязнов, 1960, 1, 2) и Восточного Зауралья (Бетехтин, 1944, 1946; Андрущенко, 1954 и другие авторы) до настоящего времени не обсуждался вопрос о приуроченности марганцовых месторождений к каким-либо неровностям морского дна. Изложенные выше данные позволяют утверждать, что выдвинутое Н. М. Страховым положение о связи рельефа морского дна с залежами руд осадочного генезиса может быть распространено целиком и на марганцовые руды Восточного Зауралья, причем основным фактором, влияющим на формирование благоприятной палеогеографической ситуации для Восточного Зауралья является тектоническое строение района.

#### РАСПРЕДЕЛЕНИЕ Mn, Fe, P И МАЛЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В МАРГАНЦОВЫХ РУДАХ

##### Краткий обзор предыдущих исследований

Распределение железа, марганца, фосфора в рудах давно привлекало внимание исследователей. Известны работы Н. М. Страхова (1947, 1960<sub>2</sub>), Л. Н. Формозовой (1962), В. Ф. Малаховского (1956) Ю. Б. Юрк и др. (1960), Е. Ф. Шнюкова и П. И. Науменко (1961) и других геологов, рассматривающих особенности пространственного размещения железных руд. Изучение распределения малых элементов в марганцовых рудах проводилось в значительно меньшей степени. В работе В. И. Грязнова (1960<sub>2</sub>) на профилях по Токмаковскому месторождению показывается распределение Mn, P, CaO и SiO<sub>2</sub> в концентрате и сырой руде. Устанавливается, что содержание марганца убывает как в восточном направлении, где находится предполагаемый источник сноса, так и в западном, к центру бассейна. Содержания фосфора в сырой руде и концентрате, близкие между собой, возрастают от подошвы к кровле пласта. Между содержаниями фосфора и марганца нет каких-либо коррелятивов. Содержания кальция в сырой руде и концентрате сходны, возрастая от прибрежной периферической части к центральной рудной полосе, оставаясь далее на одном уровне. Максимальные содержания железа приурочиваются к восточной (прибрежной) части разрезов, уменьшаясь к центральной зоне залежи. Распределение железа по вертикали весьма изменчиво.

Некоторые особенности распределения железа и марганца на Караджальском месторождении рассматриваются и в совместной работе Д. Г. Сапожникова, В. И. Кавун, В. В. Калинина, М. Н. Рожко (1961). По их данным, руды марганца и железа наиболее активно фиксируются на участках, где вмещающие породы имеют наибольшую мощность. Суммарные массы и процентные содержания железа в рудах свидетельствуют о том, что в седиментогенезе при накоплении руд железо было распределено на площади месторождения относительно равномерно, но

в более позднюю стадию перераспределялось. То же примерно наблюдается при изучении марганцовых руд.

Распределения марганца и железа на площади месторождений Зауралья до сего времени не рассматривались. Известна лишь работа П. Ф. Андрущенко (1946), в которой с помощью составленной ею карты и таблиц показываются особенности распределения фосфора в рудах Полуночного участка Юркинского месторождения. П. Ф. Андрущенко отмечает пониженное содержание фосфора в окисных рудах. В карбонатных же рудах увеличение фосфора следует с запада на восток.

Настоящий раздел работы посвящен выяснению общей картины распределения марганца, железа, фосфора и малых элементов по нескольким месторождениям марганценой полосы Зауралья. Для первых трех элементов были составлены специальные геохимические карты, а для малых элементов проанализировано значительное число проб руд.

### *Методика составления геохимических карт*

Для построения геохимических карт использовались результаты опробования рудного горизонта, вскрытого скважинами. Эти данные группировались в особые таблицы, в которых указывались мощности отдельных опробованных интервалов и процентные содержания марганца, железа и фосфора. Средневзвешенные содержания этих элементов вычислялись следующим образом. Процентные содержания (Mn, Fe и P) умножались на мощность ( $h$ ) опробованного интервала. Произведения по отдельным интервалам суммировались и полученная сумма произведений делилась на общую мощность рудного горизонта. В подсчет входили наряду с рудами и прослой, где при достаточно большой мощности содержания марганца были выше 1%. При больших интервалах между отдельными рудными телами по разрезу учитывался лишь основной рудный горизонт. Линзы и пятна с повышенными содержаниями марганца, удаленные на значительные интервалы от рудного горизонта, в расчет не входили. Вычисленные таким образом средневзвешенные содержания марганца, железа и фосфора наносились на карты с указанием месторасположения пробуренных скважин. Карты распределения мощностей и процентных содержаний указанных элементов составлялись с учетом и контролем геологических данных (геологические разрезы, паспорта скважин, планы и т. п.).

Для составления карт абсолютных масс марганца в рудах учитывались и их объемные веса. Для этого предварительно, до подсчетов, были проведены определения объемных весов заранее подобранных нами 25 образцов руд из разных месторождений, обладающих различными химическими и минералогическими составами. Содержание марганца в отобранных рудах укладывались в шесть групп: >25%; 25—20%; 20—15%; 15—10%; 10—5%; 5—1%.

Полученные данные позволили составить с помощью экстраполяции шкалу, показывающую величину объемного веса руды в зависимости от содержания марганца. Этими, несколько приближенными данными мы и пользовались при вычислении абсолютных масс марганца.

На картах абсолютных масс по ряду соображений приводятся цифры, несколько отличающиеся от полученных нами при вычислении весовых содержаний марганца на один и тот же постоянный коэффициент. Таким образом, цифры на картах строго соответствуют средневзвешенным весовым содержаниям марганца по каждой опробованной скважине.

Значение отдельных градаций мощностей рудного горизонта, процентных содержаний и абсолютных масс марганца, железа и фосфора

выявлялось путем сравнения их площадей с площадью всего месторождения. Для этого контуры отдельных линз и полос, занятых той или иной градацией, переносились на кальку, на нее же наносились и общие контуры месторождений. В дальнейшем, вырезав линзы и полосы градаций мощностей и отдельно поле, занимаемое месторождением, мы производили взвешивание кальки на демпферных весах с точностью до четвертого знака после запятой. Отношение весов отдельных градаций к весу всего месторождения давало нам долю последних в процентах.

### Мощности рудного горизонта

Проанализируем вначале мощности руд при помощи соответствующих карт по Юркинскому, Глухаренскому, Екатерининскому, Марсятскому и Колинскому месторождениям.

На картах (фиг. 10) выделены безрудные участки, участки с мощностями рудного горизонта до 1 м, от 1 до 3 м и от 3 до 5 и более м.

В пределах Юркинского месторождения рудный горизонт имеет наибольшие мощности (3—5 и >5 м) по сравнению с другими месторождениями, за исключением близкого к нему по характеру строения Ивдельского месторождения, по которому карты не были построены. Участки различных мощностей и безрудные участки вытянуты почти в меридиональном направлении, представляя линзовидные тела.

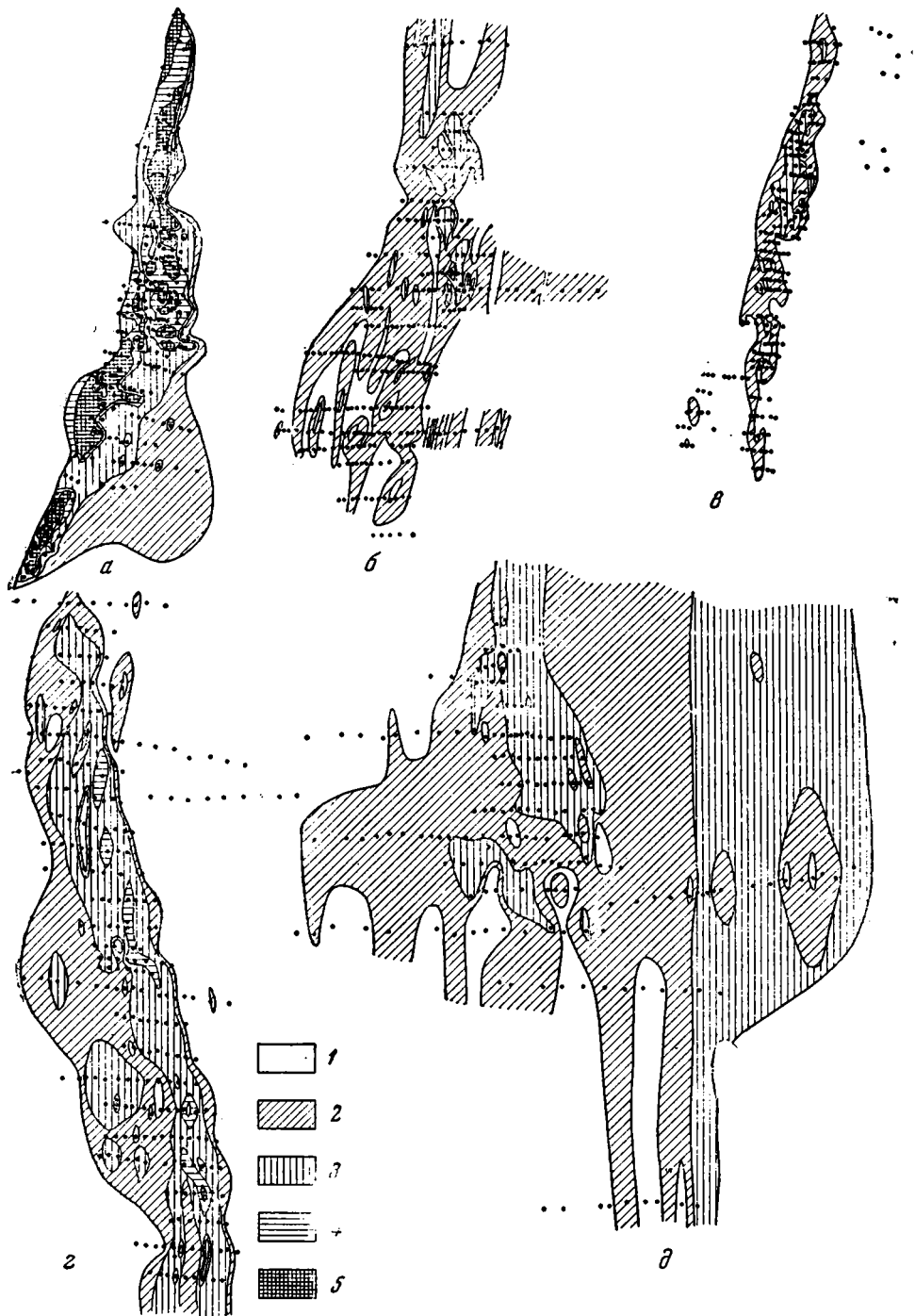
Наибольшие мощности (3—5 и >5 м) тяготеют к западному борту месторождения. Полоса наибольших мощностей, однако, не является сплошной, а представлена большим количеством мелких линзовидных тел, вытянутых цепочкообразно. Их мощности обычно 7—9 м и более, редко 5—6 м. Эти линзы располагаются среди узкой оконтуривающей их полосы, где мощности рудного горизонта колеблются от 3 до 5 м.

Полоса мощностей руд 3—5 м сменяется к востоку и западу довольно широкой и более плавно изменяющейся зоной мощностей 1—3 м, иногда <1 м. За пределами месторождения содержания марганца в породах обычно на уровне кларка.

Несколько иная картина наблюдается по Екатерининскому месторождению, которое по ширине несколько больше Юркинского, но мощности рудного горизонта в нем значительно меньше.

Мощности 1—3 и 3—5 м, являющиеся для Екатерининского месторождения наибольшими, тяготеют к восточному борту. Все градации мощностей, включая и безрудные участки, так же как и в Юркинском месторождении, вытянуты в меридиональном направлении. Однако здесь четко наблюдается уменьшение мощностей до их полного выклинивания к восточному и западному бортам месторождения. По характеру выклинивания Екатерининское месторождение можно разделить на две неравные части, восточную и западную. В восточной части, где среди полосы с мощностью горизонтов 1—3 м наблюдаются мелкие линзы мощностью 3—5 м, переход от градации 3—1 м к безрудным отложениям на востоке весьма резкий и выражен очень узкой полосой, в которой мощности рудного горизонта достигают до 1 м. В западной части, представленной относительно широким полем мощностей до 1 м, наблюдаются неравномерно расположенные линзы мощностей горизонта от 1—3 м. Здесь выклинивание на запад весьма постепенное, в целом же распределение мощностей в пределах Екатерининского месторождения как бы обратно тому, что мы наблюдали по Юркинскому месторождению.

В Глухаренском, Марсятском и Колинском месторождениях картина распределения мощностей более проста. Мощности руд небольшие (не превышают 3 м).



Фиг. 10. Карты распределения мощностей рудного горизонта.

Месторождения: а — Юркинское, б — Глухаренское, в — Марсятское (южный участок); г — Екатеринбургское, д — Колинское.

1 — безрудные участки. Участки мощностью: 2 — до 1 м, 3 — 1–3 м, 4 — 3–5 м, 5 — >5 м. Точки на карте — места скважин

Наименьшие мощности руд отмечаются по Глухаренскому месторождению. Как видно на карте, рудный горизонт здесь невыдержанный, выклинивается на коротких расстояниях (30—40 м и меньше), замещаясь безрудными глинистыми отложениями. Последние имеют в основном линзовидный характер и ориентированы примерно в меридиональном направлении, как и рудные тела.

Марсятское месторождение по характеру мощностей близко к Глухаренскому. Однако в пределах Марсятского месторождения, примерно в средней части, на фоне мощностей руд до 1 м четко выделяются вытянутые меридионально линзы от 1 до 3 м.

Таблица 6

Распределение градаций мощностей рудного горизонта  
(в % от площади месторождения)

Месторождение	Мощность рудного горизонта, м				Строение рудного горизонта	Мощность отложений
	До 1	1—3	3—5	5		
Юркинское . . . . .	34	28	20	18	Сложное, до 10—15 слоев пород . . . . .	290
Екатерининское . . . . .	56	40	3,5	0,5	В основном простое . . . . .	140
Глухаренское . . . . .	91	9	—	—	Простое . . . . .	80
Марсятское . . . . .	81	19	—	—	» . . . . .	60
Колинское . . . . .	58	42	—	—	» . . . . .	60

По Колинскому месторождению распределение мощностей несколько иное. Градации 1—3 м занимают довольно большую площадь, но в отличие от рассмотренных выше месторождений здесь нельзя выявить четких зон повышенных мощностей. Последние распределены в виде пятен и линз почти по всей площади месторождения за исключением крайней западной части. Для Марсятского месторождения также характерны относительно большие площади линз и полос, занимаемых мощностями 1—3 м.

Как видно, для всех месторождений общими являются: невыдержанность мощностей рудного горизонта; его быстрое выклинивание на относительно коротких расстояниях; сложное пятнистое строение с характерной ориентировкой пятен и полос разных мощностей в меридиональном направлении, в каком вытянута вся марганцеворудная зона.

Была сделана попытка количественно оценить степень развития различных градаций мощностей на разных месторождениях. Результаты этой оценки сведены в табл. 6. Из нее видно, что наибольшие мощности характерны для Юркинского месторождения, где полосы с мощностями 3—5 и >5 м составляют 38% от всей площади месторождения. В Екатерининском месторождении основные полосы мощностей 1—3 и 3—5 м (43,5%). Для Глухаренского и Марсятского основными для рудного горизонта являются полосы с мощностями до 1 м (соответственно 91 и 81%).

В Колинском месторождении руды мощностью до 1 м слагают 58% всей площади, а 1—3 м — 42%. Данные таблицы показывают также и определенную связь между характером строения и мощностями рудного горизонта, с одной стороны и мощностями нижнепалеоценовых отложений — с другой.

Наибольшие мощности руд и их сложное строение наблюдаются в пределах Юркинского месторождения, где мощности нижнепалеоценовых отложений составляют около 290 м. При уменьшении мощности



нижнепалеоценовых отложений (Pg<sup>1</sup> на Екатерининском месторождении) до 140 м уменьшаются мощности рудного горизонта и меняется характер его строения, становясь в основном простым.

Такая же картина и по Глухаренскому, Марсятскому и Колинскому месторождениям. Мощности нижнепалеоценовых отложений составляют здесь всего 60—80 м. Этим малым мощностям нижнепалеоценовых отложений, в низах которых устанавливаются основные рудопроявления марганца, соответствуют малые мощности рудного горизонта (в основном до 1 м) и простое строение. Следовательно, мощности рудного горизонта и его строение по отдельным месторождениям Зауралья определяются интенсивностью поступления осадочного материала, с которым привносился марганец, и связаны с общим тектоническим развитием этого района.

## Марганец

### Распределение процентных содержаний

На составленных нами картах выделены безрудные участки, участки с содержанием марганца до 10, 10—15, 15—20 и более 20%.

Для содержания марганца характерно пятнистое распределение, быстрое выклинивание и смена различных градаций на весьма коротких расстояниях.

В пределах Юркинского месторождения (фиг. 11, табл. 7) наибольшую суммарную площадь занимают руды с небольшим процентным содержанием марганца (<10, 10—15 и 15—20%). Последние градации процентных содержаний располагаются по-иному, чем линзы и полосы

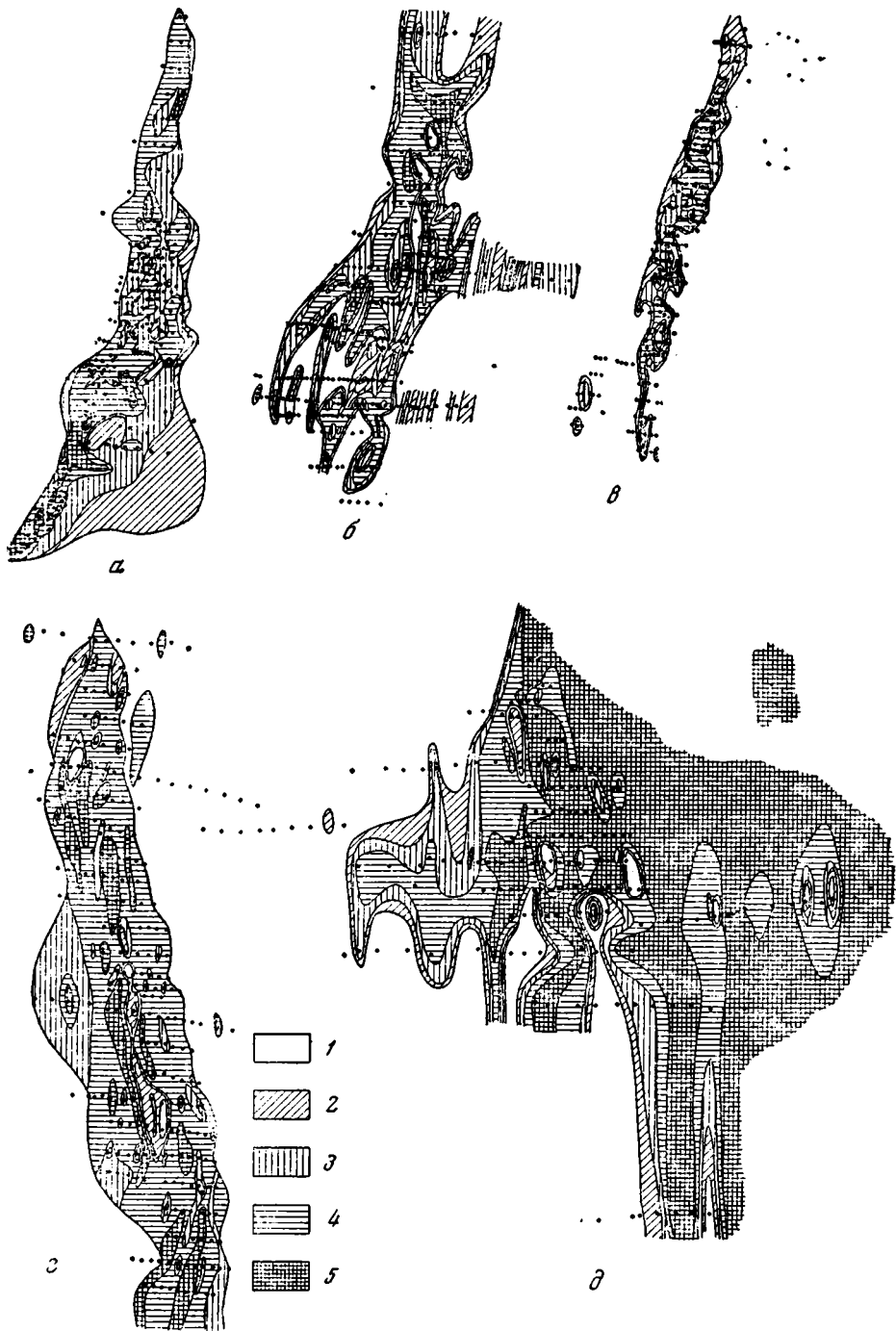
Таблица 7

Распределение градаций процентных содержаний марганца в рудах  
(в % от общей площади месторождения)

Месторождение	<10	10—15	15—20	>20
Юркинское . . . . .	25	35	34	6
Екатерининское . . . . .	6	16	63	15
Глухаренское . . . . .	16	20	58	6
Марсятское . . . . .	45	24	31	—
Колинское . . . . .	8	10	20	62

наиболее высоких мощностей. Некоторое отличие представляет самая южная часть месторождения (Березовский участок), где повышенные мощности совпадают в общем с наиболее высоким содержанием марганца. Это объясняется присутствием окисленных карбонатных руд, в которых повышенные содержания марганца являются результатом удаления карбонатной части вследствие растворения и выноса ее в порудную стадию. В нескольких случаях (южная часть месторождения) четко устанавливается постепенное уменьшение содержания марганца в восточном направлении, т. е. в том же направлении, в котором выклиниваются рудные тела. Линзы и полосы равных процентных содержаний, так же как и равных мощностей, обычно ориентированы в меридиональном направлении.

Руды Екатерининского месторождения, по сравнению с Юркинским, характеризуются несколько более высокими содержаниями марганца. Основную площадь занимают руды с содержанием марганца 15—20% и более. Распределение линз равных содержаний — пестрое; но все они



Фиг. 11. Карты распределения процентных содержаний марганца в рудах.

Месторождения: *а* — Юркинское, *б* — Глухаренское, *в* — Марсятское (южный участок), *г* — Екатеринбургнинское, *д* — Колинское.

*1* — безрудные участки. Содержания марганца в процентах: *2* — <10, *3* — 10–15, *4* — 15–20, *5* — >20. Точки на карте — места скважин

вытянуты в меридиональном направлении, как и в пределах Юркинского месторождения. Выявить какую-либо зональность в распределении процентных содержаний марганца нельзя. Высокие содержания, как и низкие, располагаются беспорядочно, быстро сменяясь по простиранию и падению, создавая весьма сложную картину.

Еще более неравномерно распределены процентные содержания марганца в рудах Глухаренского месторождения. В пределах этого месторождения довольно четко выявляются переходные зоны от более высоких содержаний марганца к более низким и, наконец, к безрудным. Такая смена зон наблюдается как в западном, так и в восточном направлениях.

Несколько более простую картину распределения процентных содержаний марганца показывают руды Марсятского месторождения, для которых характерны низкие содержания этого элемента. Руда с содержанием до 15% занимает 71% от всей площади месторождения (табл. 7).

В западных и восточных направлениях довольно четко видна смена от участков с высоким содержанием марганца к участкам с более низким и далее практически к безрудным площадям.

Другое распределение наблюдается на Колинском месторождении. Здесь руды с высоким содержанием марганца (>20%) занимают более 0,6 от всей площади, располагаясь в восточной части месторождения.

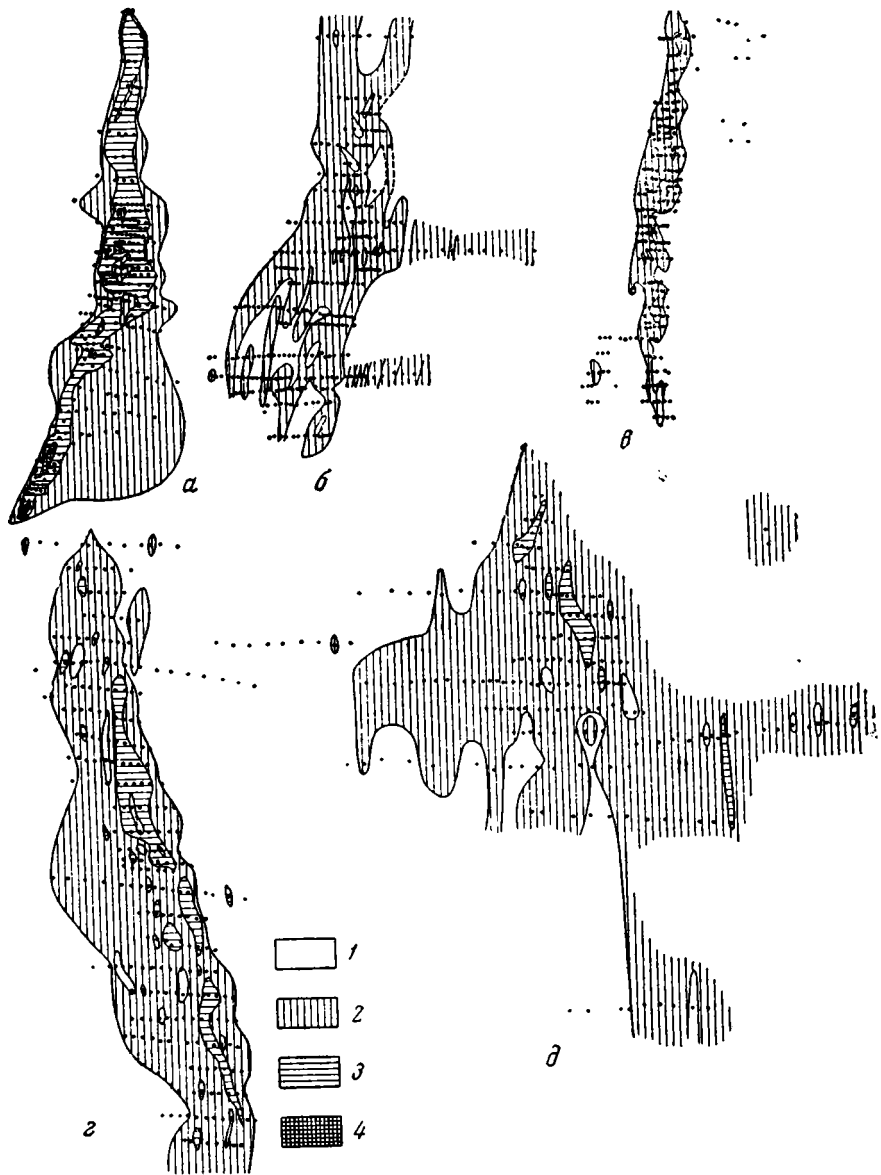
В западном направлении от Колинского месторождения четко обособляются зоны различных градаций содержаний марганца от более высоких к низким и, наконец, к безрудным. Сходная смена зон, отмеченная выше по Марсятскому и особенно по Глухаренскому месторождениям, наблюдается и здесь вблизи скважин, пробуренных на безрудных участках.

Рудные и безрудные линзы и участки ориентированы в меридиональном направлении. Как и для других месторождений, площади повышенных содержаний не совпадают с площадями максимальных мощностей рудного горизонта.

Таким образом, распределение процентных содержаний марганца происходит иначе, чем распределение мощностей. На площадях, где рудные горизонты имеют сложное строение (Юркинское и некоторая часть Екатерининского месторождения), представляя серии разобобщенных, сдвинутых одна относительно другой, рудных линз, разделенных безрудными отложениями, смена зон повышенных содержаний на пониженные выявляется лишь на отдельных участках в краевых частях месторождений. Для месторождений, где рудный горизонт представлен пластом простого строения, характерно четко выраженное выклинивание во всех направлениях. Это дает возможность улавливать влияние диагенеза на характер перераспределения рудного компонента по сравнению с распределением его в седиментогенезе, если учитывать средне-взвешенные содержания марганца по горизонту в целом.

### *Распределение абсолютных масс*

Карта распределения абсолютных масс (фиг. 12, табл. 8) по Юркинскому месторождению сходна с картой распределения мощностей. Как и на этой карте, здесь также выделяется узкая полоса повышенных абсолютных масс (100—500 и более 500 единиц), тяготеющая к западной границе месторождения и составляющая 35% от площади месторождения. В Екатерининском месторождении линзы повышенных абсолютных масс, занимающие 16% от всей площади, приурочены к ее восточной границе, как и повышенные мощности рудного горизонта.



Фиг. 12. Карты распределения весовых содержаний (абсолютных масс) марганца в рудах.

Месторождения: а — Юркинское, б — Глухаренское, в — Марсятское (южный участок), г — Екатерининское, д — Колинское.

1 — безрудные участки. Весовые содержания марганца в усл. ед.: 2 — до 100, 3 — от 100 до 500, 4 — >500. Точки на карте — места скважин

Распределение градаций весовых содержаний марганца в условных единицах  
(в % от площади месторождения)

Месторождение	<100	100—500	>500
Юркинское . . . . .	65	34	1
Екатерининское . . . . .	84	16	—
Глухаренское . . . . .	100	—	—
Марсятское . . . . .	100	—	—
Колинское . . . . .	95	5	—

Карты абсолютных масс для Глухаренского, Марсятского и Колинского месторождений в общем довольно близки к картам мощностей.

Следовательно, абсолютные массы руд контролируются не процентными содержаниями марганца в рудах, а мощностями рудного горизонта. Более четко это видно на фиг. 13, где в виде диаграммы дается сравнение распределения мощностей процентного содержания марганца и абсолютных масс по каждому месторождению.

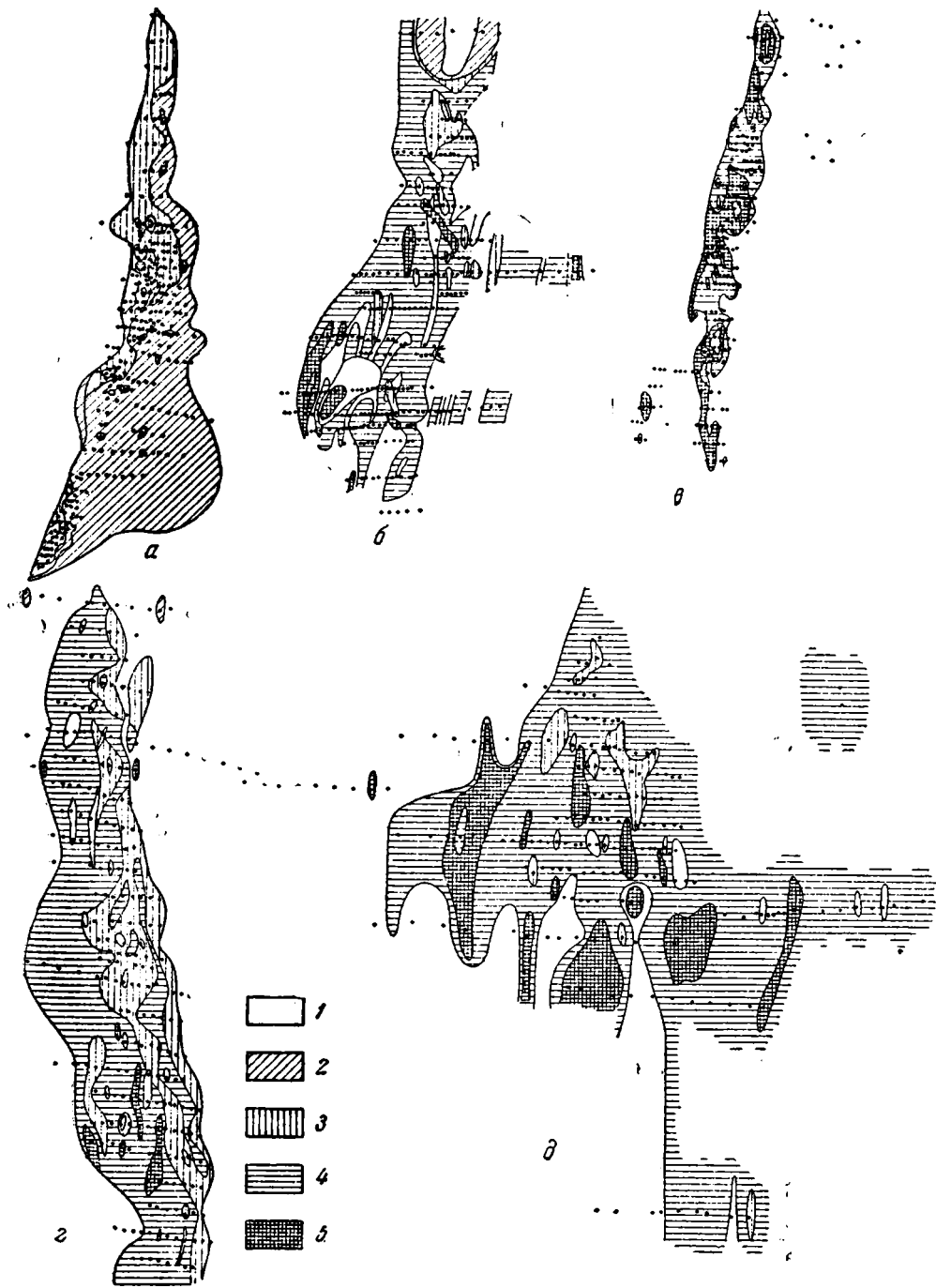
Месторождение	Мощность рудного горизонта, м				Процентное содержание марганца				Абсолютное содержание марганца в усл. ед.											
	до 1 и 1-3		3-5 и >5		<10 и 10-15		15-20 и >20		<100		100-500		>500							
	20	40	60	80%	20	40	60	80	20	40	60	80	20	40	60	80	20	40	60	80%
Юркинское	[штриховка]		[штриховка]		[штриховка]		[штриховка]		[штриховка]		[штриховка]		[штриховка]		[штриховка]		[штриховка]		[штриховка]	
Екатерининское	[штриховка]		[штриховка]		[штриховка]		[штриховка]		[штриховка]		[штриховка]		[штриховка]		[штриховка]		[штриховка]		[штриховка]	
Глухаренское	[штриховка]		[штриховка]		[штриховка]		[штриховка]		[штриховка]		[штриховка]		[штриховка]		[штриховка]		[штриховка]		[штриховка]	
Марсятское	[штриховка]		[штриховка]		[штриховка]		[штриховка]		[штриховка]		[штриховка]		[штриховка]		[штриховка]		[штриховка]		[штриховка]	
Колинское	[штриховка]		[штриховка]		[штриховка]		[штриховка]		[штриховка]		[штриховка]		[штриховка]		[штриховка]		[штриховка]		[штриховка]	

Фиг. 13. Соотношения мощностей рудного горизонта, процентных и весовых содержаний в Северо-Уральских месторождениях марганца

Напомним, что выше мы отмечали связь между общей мощностью нижнепалеоценовых отложений, в низах которых фиксируется основное рудопроявление, и мощностью, а также характером строения рудного горизонта. Следовательно, и величина абсолютных масс марганца, зависящая от мощности рудного горизонта, в свою очередь, зависит и от общей мощности нижнепалеоценовых отложений или, иными словами, от характера поступления терригенно-обломочного материала в бассейн седиментации. Вместе с интенсивным поступлением терригенного материала растут абсолютные массы марганца. Это должно продолжаться до тех пор, пока эффект поступления материала не погасит эффект осаждения рудного компонента (Страхов, 1960<sub>2</sub>).

### Железо

Поведение железа в марганцевых рудах Зауралья довольно своеобразно. В рудах Юркинского месторождения содержания железа, как указывалось выше (см. типы руд), низкое и составляет 2—4 и 4—6% (фиг. 14). Градация 2—4% — основная и занимает 70% всей площади (табл. 9), располагаясь в западной части последней. Распределение железа в рудах здесь явно отличается от распределения марганца не



Фиг. 14. Карты распределения процентных содержаний железа в рудах.

Месторождения: а — Юркинское, б — Глухаренское, в — Марсятское (южный участок), г — Екатерининское; д — Колинское.

1 — безрудные участки. Содержание железа в процентах: 2 — от 2 до 4, 3 — 4—6, 4 — 6—10, 5 — >10. Точки на картах — места скважин

только по положению различных градаций процентных содержаний, но и по более плавным изменениям в пределах месторождения. Здесь нет той пятнистости, которая наблюдается у марганца. Градации содержания железа более выдержаны и занимают довольно большие участки.

В Екатерининском месторождении характер распределения железа несколько иной. Здесь основную площадь занимают руды с более высоким содержанием железа (6—10%), располагаясь в виде широкой полосы в западной половине месторождения. Здесь уже появляются участки с содержанием железа >10%. Восточная же половина занята в основном рудами с содержанием железа от 4 до 6%. Локализация железа противоположна локализации марганца.

Таблица 9

Распределение градаций процентных содержаний железа  
(в % от площади месторождения)

Месторождение	2—4	4—6	6—10	10
Юркинское . . . . .	70	30	—	—
Екатерининское . . . . .	—	30	67	3
Глухаренское . . . . .	5	7	80	8
Марсятское . . . . .	—	—	60	40
Колинское . . . . .	—	5	81	14

Еще более высокие содержания железа наблюдаются в рудах Глухаренского месторождения. Основное поле (80% всего месторождения) в нем занимают руды, в которых содержание железа варьирует от 6 до 10%. Здесь участков с содержанием Fe в рудах более 10% появляется значительно больше.

В пределах Марсятского месторождения содержания железа в рудах еще более высокие. 60% площади занимают градации от 6 до 10% железа; остальные 40% составляют содержания железа >10%. Более низких содержаний в рудах Марсятского месторождения нет. Близкая картина наблюдается и по Колинскому месторождению, хотя в среднем железу содержится здесь в несколько меньших количествах.

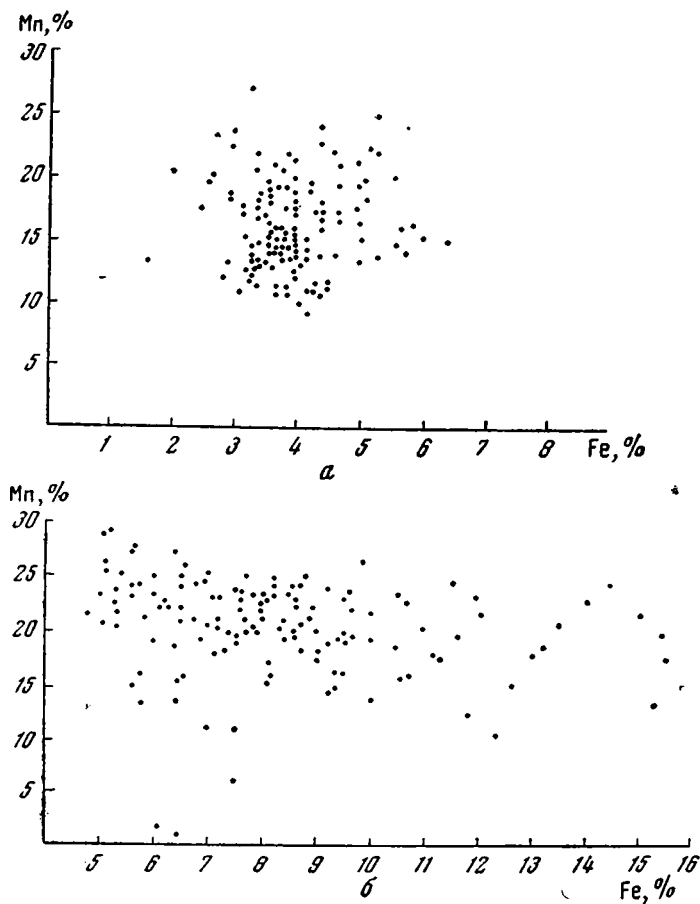
Таким образом, содержания железа в карбонатных марганцевых рудах растут с севера на юг или от Юркинского к Марсятскому и Колинскому месторождениям. Это отлично от мощностей рудного горизонта, которые, вообще говоря, увеличиваются в обратном направлении, с юга на север. Распределение железа отличается и от распределения марганца. Для последнего, как указывалось выше, характерна пятнистость, быстрое выклинивание площади с градациями процентных содержаний на очень коротких расстояниях и т. п., в то время как содержание железа в рудах остается более стабильным в пределах месторождений.

Различия в характере распределения железа и марганца были подмечены и при составлении графиков, указывающих на соотношение этих элементов в рудах. В качестве примеров приводим графики по Юркинскому и Колинскому месторождениям (фиг. 15). На графиках видно полное отсутствие связи между этими элементами.

Различный характер распределения марганца и железа в рудах, по нашему мнению, связан с меньшей подвижностью последнего не только на путях их переноса от областей сноса в бассейн седиментации, но и позже, в процессе диагенеза.

Вместе с тем при сравнении размещения абсолютных масс марганца и железа выявляются их определенные сходства. На фиг. 16 и табл.

10 видно, что абсолютные массы железа в пределах Колинского месторождения распределяются довольно равномерно. Около 51% площади занимают руды, в которых содержание железа составляет до 15 вес. ед., располагаясь в основном в восточной половине месторождения. Несколько меньшую часть площади занимают руды, содержащие от 15 до 50 вес. ед. (49% площади месторождения). Интересно отметить, что



Фиг. 15. Графики соотношений марганца и железа в Юркинском (а) и Колинском (б) месторождениях

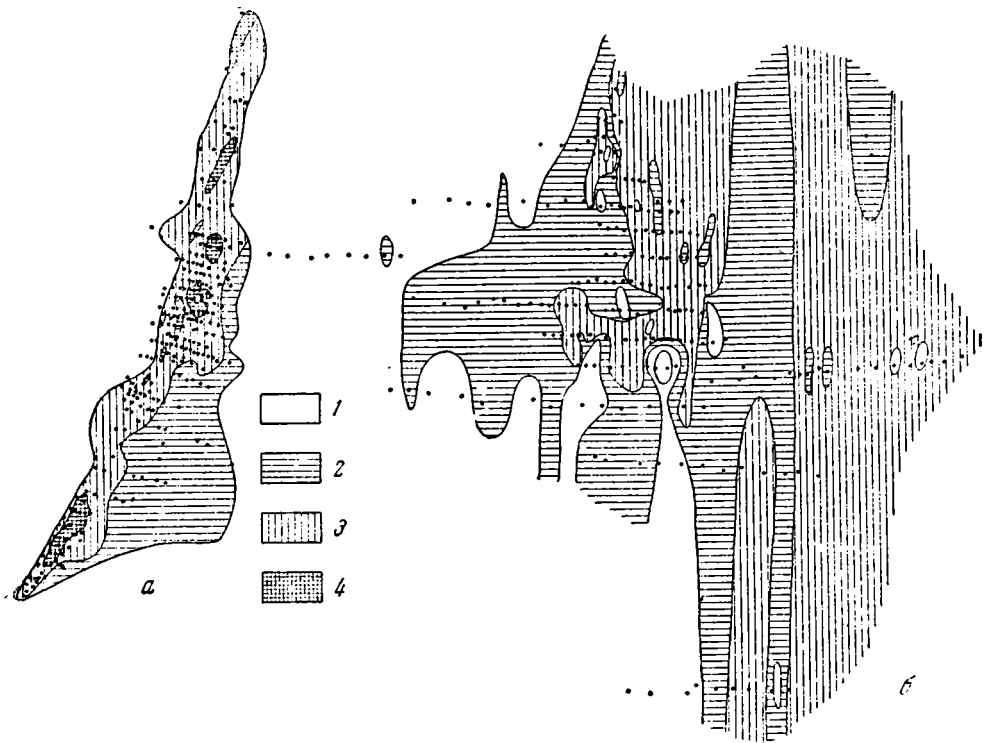
в этой градации наиболее распространенными являются величины порядка 18—35 вес. ед.

В пределах Юркинского месторождения большие массы железа попадают в восточную часть, занимая 56% всей площади. В градации 15—50 вес. ед. абсолютное большинство опробованных скважин показывало весовые содержания железа 25—48 вес. ед., т. е. значительно больше, чем по Колинскому месторождению.

Табл. 9 позволяет убедиться, что в рудах Юркинского месторождения, несмотря на пониженные процентные содержания железа по сравнению с Колинским месторождением, абсолютные массы этого элемента преобладают.

Таким образом, как и для марганца, весовые содержания железа контролируются мощностями. Следовательно, повышенные процентные содержания железа в рудах не вызваны повышенным привнесом его





Фиг. 16. Карты распределения весовых содержаний (абсолютных масс) железа в рудах Юркинского (а) и Колинского (б) месторождений.  
 1 — безрудные участки. Содержание железа в усл. ед.: 2 — до 15, 3 — 15—50, 4 — >50. Точки на карте — места скважин

или отделением в процессе седиментации от марганца, как это представляют себе некоторые исследователи, имея дело только с процентными содержаниями этих элементов или их отношениями, а вероятнее всего связаны с диагенетическим перераспределением.

Т а б л и ц а 10

Распределение градаций весовых содержаний железа в условных единицах (в % от площади месторождения)

Месторождение	<15	15—50	>50
Юркинское . . . . .	42	50	6
Колинское . . . . .	51	49	—

### Фосфор

В пределах Юркинского месторождения наименьшие содержания фосфора отмечаются в полосе, протягивающейся в западной половине месторождения (фиг. 17). Для Екатерининского месторождения карта распределения фосфора демонстрирует обратную картину, т. е. в восточной половине месторождения наблюдаются более пониженные содержания фосфора. Вместе с тем наблюдается и некоторая пестрота в распределении этого элемента, так в центральной и западной частях рас-



Фиг. 17. Карты распределения в рудах фосфора.

Месторождения: а — Юркинское, б — Глухаренское, в — Марсятское (южный участок), г — Екатеринбургское, д — Коллинское.

1 — безрудные участки. Содержание фосфора в процентах: 2 —  $<0.1-0.2$ , 3 —  $0.2-0.4$ ; 4 —  $>0.4$ . Точки на карте — места скважин

полагаются линзы с повышенными содержаниями фосфора. Некоторая пестрота содержания фосфора наблюдается и в пределах Глухаренского, Марсятского и Колинского месторождений. Однако, несмотря на такую пестроту, не трудно заметить и довольно сходную картину в распределении этого элемента между месторождениями (табл. 11). Наибольшие площади занимают руды с содержанием фосфора 0,2—0,4%, наименьшие — 0,1—0,2%. Некоторое повышение содержания фосфора в рудах Марсятского месторождения (>4%) связано, по нашему мнению, с обогащением руд терригенной формой фосфатов в виде галек и даже валунов диаметром до 0,40 м, которые наблюдаются в нижней части марганцоворудного пласта.

Таблица 11

Распределение градаций процентных содержаний фосфора  
(в % от площади месторождения)

Месторождение	0,1—0,2	0,2—0,4	>0,4
Юркинское . . . . .	49	50,5	0,5
Екатерининское . . . .	28	59	17
Глухаренское . . . . .	3	80	17
Марсятское . . . . .	5	56	40
Колинское . . . . .	23	72	5

Сравнение карт содержания железа и фосфора убеждает нас в отсутствии согласованности в распределении их на площади месторождений. Так, в Юркинском месторождении западная полоса характеризуется повышенными содержаниями железа и пониженными фосфора; в Глухаренском месторождении при высоких содержаниях железа в западной полосе устанавливаются также повышенные содержания фосфора и т. д. Отсутствие всякой зависимости между железом и фосфором можно констатировать и по другим месторождениям. Нет также никакой зависимости в распределениях марганца и фосфора. Фосфор, как и железо, показывает нам менее пеструю картину распределения, чем марганец.

По-видимому, различия в распределении железа и марганца, с одной стороны, и фосфора, — с другой, могут быть объяснены тремя формами нахождения последнего в рудах: обломочной, органогенной и аутигенной. Преобладание одной из форм, как, например, в Марсятском месторождении, где в нижней части карбонатной марганцовой руды наблюдаются галка и гравий фосфатов, естественно не дает возможности уловить какие-либо взаимосвязи между указанными тремя элементами. Об этом свидетельствует также распределение фосфора во вмещающих и замещающих рудные отложения породах. В отличие от марганца и железа, кларковые содержания которых растут от песчаников к глинам, фосфор ведет себя несколько по-другому.

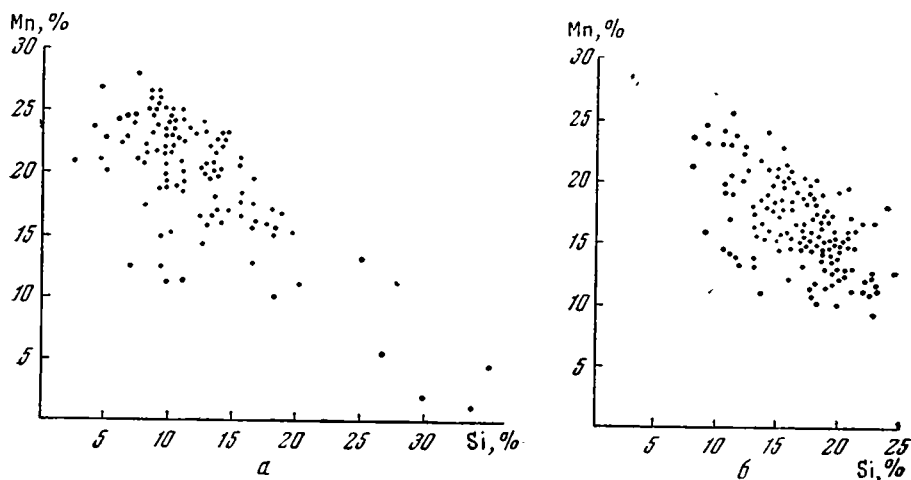
### Кремнезем

Обратная зависимость между кремнеземом и марганцем в рудах отмечалась ранее В. И. Грязновым (1956), С. Д. Рабинович, Л. И. Кононовой. Такая связь между этими компонентами объяснялась ими как связь между терригенным (кварцевым) материалом и рудообразующим элементом. Графики, построенные нами (фиг. 18), для соотношений  $Mn - Si$  в рудах Колинского и Юркинского месторождений<sup>1</sup> указывают

<sup>1</sup> По данным лаборатории Уральского геологического управления.

также, что между этими элементами, несмотря на некоторый разброс точек, существует обратная взаимосвязь. Обращают на себя внимание более высокие содержания кремнезема в рудах Юркинского месторождения по сравнению с Колинским. Это хорошо согласуется с общей литологической характеристикой разрезов. Напомним, что в нижнепалеоценовых отложениях Ивдельской группы месторождений большое участие принимают кремнебогатые породы — диатомиты и глинистые диатомиты.

В разрезе месторождений Серовской группы наиболее характерны опоквидные глины, содержания кремнезема в которых значительно ниже.



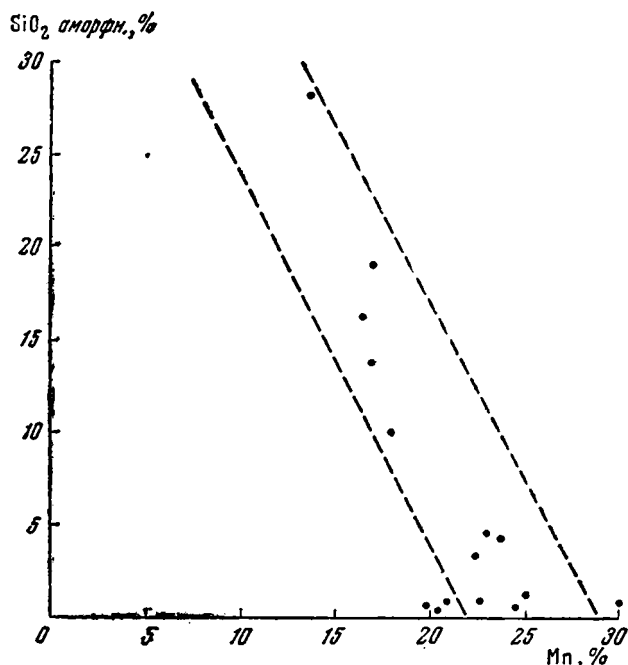
Фиг. 18. Графики соотношений марганца и кремнезема по Колинскому (а) и Юркинскому (б) месторождениям

Имеющиеся у нас химические анализы руд Юркинского и Ивдельского месторождений (см. табл. 2) позволили нам построить график, где по оси абсцисс отложены содержания аморфного кремнезема, а по оси ординат — валовые содержания марганца (фиг. 19). График показывает также, что между этими компонентами существует обратная связь, хотя и не особенно четко выраженная. По-видимому, некоторые отклонения от пропорциональности, особенно в сторону уменьшения содержания  $\text{SiO}_2$  аморфн. (точки за пределами пунктирных линий) могут объясняться нахождением в рудах таких переходных форм опала к халцедону, которые не могут быть определены с помощью химических анализов (Забелин, 1960, 1962).

Зависимость между аморфным кремнеземом и марганцем наблюдается не всегда. У Колинского и других месторождений Серовской группы такая взаимосвязь отсутствует. Следовательно, в Колинском месторождении обратные соотношения между кремнеземом и марганцем вызваны действительно разбавляющим эффектом терригенного материала. Варьирующие взаимоотношения между аморфным кремнеземом и марганцем могут, по нашему мнению, объяснять часто, но не всегда, наблюдающуюся приуроченность марганценосных отложений к кремнистым.

Приуроченность марганцевых накоплений к кремнистым, по Н. М. Страхову (1960, 2), может быть объяснена частичным перекрытием их фациальных профилей. Рудные накопления марганца форми-

руются в шельфовой зоне. Породы, обогащенные кремнеземом (опоки, диатомиты и др.), также начинают появляться в шельфовой зоне, достигая максимума в конце ее и несколько дальше в глубь моря.

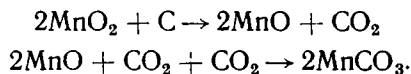


Фиг. 19. График соотношений  $\text{SiO}_2$  (аморфн.)—Mn в процентах. Объяснения см. в тексте (стр. 45)

### Органическое вещество в карбонатных рудах

До сих пор, насколько мне известно, определений  $C_{\text{орг}}$  в рудах Зауралья выполнено не было. Между тем роль этого компонента в формировании руд значительна. Марганец поступал в осадки бассейна несомненно в форме перекиси и уже в процессе диагенеза под влиянием органического вещества редуцировался, переходил в карбонатную форму и, стягиваясь, образовывал карбонатные конкреции. В связи с этим естественно встают вопросы о современном содержании в рудах  $C_{\text{орг}}$  и первичных количествах его в осадках до начала редукции  $\text{Mn}^{4+}$ . Для этого было выполнено около 100 определений  $C_{\text{орг}}$  в рудах всех изученных месторождений. При этом выяснилось, что количества его везде по существу одинаковые (см. табл. 12, 14, 15, 16) и всегда низкие — от 0,03 до 0,15%, редко выше; в среднем для Юркинского месторождения получается 0,10%, для Ивдельского — 0,08%, для Колинского — 0,13%, для Марсятского и Красноярского — 0,17%. Иначе выглядят величины  $C_{\text{орг}}$  в исходном веществе, что получается путем суммирования  $C_{\text{орг}}$  остаточного и  $C_{\text{орг}}$ , пошедшего на редукцию. Определить эту величину можно следующим образом.

Переход  $\text{MnO}_2$  в  $\text{MnCO}_3$ , по Н. М. Страхову, идет по следующей схеме:



Пользуясь этими данными и подставляя в уравнения атомные веса, мы получаем, что для редукции 1 вес. ед. марганца пойдет 0,22 вес. ед.  $C_{\text{орг}}$ .

При содержании марганца в руде, равном 1%, потеря органического

углерода на редукцию составит 0,22%, при 10% потеря возрастает до 2,2%  $C_{орг}$ , при 20% — эта потеря равна уже 4,4% и т. д.

Сопоставляя эти величины с остаточным  $C_{орг}$  в рудах, нетрудно видеть, что главная, а нередко и подавляющая часть органики исходного рудного осадка была израсходована на процессы редукции марганца. Оставшаяся же органика составляет ничтожный реликт исходной. Это обстоятельство представляет исключительный интерес, так как позволяет открыть некоторые пропущенные до сих пор детали механизма осадочного рудообразования (о них см. ниже, в разделе «Распределение Fe, Mn, P и  $C_{орг}$  и малых элементов...»).

### Малые элементы (Cr, V, Co, Ni и Cu) в рудах

В работах А. Г. Бетехтина, В. И. Грязнова, П. Ф. Андрущенко, А. Г. Авалиани и в других приводятся лишь отдельные анализы (спектральные), показывающие содержания некоторых элементов в окисных и карбонатных рудах.

Ф. Я. Аносов и И. И. Гинзбург (1938) полагали, что распределение малых элементов в рудах Чиатурского месторождения будет подчинено физико-химическим свойствам марганца. Зная, что последний обладает пятью степенями валентности и широким диапазоном ионных радиусов, эти исследователи составили прогнозную таблицу, в которой поместили и элементы, близкие по ионному радиусу к марганцу, а поэтому, возможно, и находящиеся в его решетке.

$Mn^{2+}$  — близки по  $R_i$  следующие элементы  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$

$Mn^{3+}$  — близки по  $R_i$  следующие элементы  $Ti^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $V^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$

$Mn^{4+}$  — близки по  $R_i$  следующие элементы  $V^{4+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Mo^{4+}$ ,  $W^{4+}$

Однако первые же результаты анализов руд обнаружили более сложную зависимость между этими элементами. Как было показано Ф. Я. Аносовым и И. И. Гинзбургом, малые элементы чрезвычайно неравномерно распределены в окисных и карбонатных рудах вне зависимости от их минералого-петрографических типов.

В работе И. И. Гинзбурга (1939) рассматриваются особенности распределения никеля и кобальта в разных по происхождению марганцевых рудах. Для руд Северо-Уральских месторождений кобальт и никель не характерны, так как дают низкие содержания. В чиатурских рудах никель иногда встречается в несколько повышенных количествах, кобальт встречается более часто, но в меньших количествах, чем никель. Такая же примерно картина наблюдается и по Никопольскому месторождению. Отношение кобальта к никелю по весовому кларку колеблется в широких пределах — 1 : 1; 0,5 : 1; 0,4 : 1 и меньше.

В этой же работе И. И. Гинзбург по существу вновь показал, что сами физико-химические свойства элементов играют весьма незначительную роль в распределении их в различных типах руд и месторождений.

З. В. Пушкина (1960) опубликовала результаты химических анализов разных типов марганцевых руд и вмещающих пород Усинского месторождения на содержания в них меди, никеля, кобальта и вольфрама (табл. 12).

В табл. 12 указываются шесть различных типов руд, представленных родохрозитом или манганокальцитом. Сравнение этих руд по содержанию в них малых элементов вновь показывает, что между ними нет различий. Используя данные табл. 12 и анализы марганцовистых известняков с содержанием  $Mn=6-12\%$ , заимствованных из работы З. В. Пушкиной (1960), нами составлена табл. 13, в которой сведены средние содержания малых элементов в Усинских марганцевых рудах.

Содержания марганца, органического углерода и малых элементов ( $1 \times 10^{-4}\%$ ) в рудах Усинского месторождения (по З. В. Пушкиной)

Номер образца	Номер скважины	Порода	Mn	C <sub>орг</sub>	Cr	V	Co	Ni	Cu
30	131	Родохрозитовая руда, структура микрооолитовая . . . . .	31,63	0,33	Следы	0	8	11	23
82	109	То же . . . . .	33,37	0,09	Следы	0	20	12	25
67	129	» » . . . . .	32,19	0,29	0	0	13	17	34
325	52	» » . . . . .	21,56	0,48	18	0	25	16	41
32	131	Родохрозитовая руда, структура микросферолитовая . . . . .	21,13	0,30	4	0	40	25	20
42	131	То же . . . . .	33,61	0,11	12	0	32	28	29
321	52	Родохрозитовая руда, структура оолитовая . . . . .	25,29	0,10	0	0	14	20	19
323	52	Родохрозитовая руда с обломками углестого вещества . .	24,21	0,23	2	0	15	28	35
368	55	Манганокальцитовая руда, структура оолитовая . . . . .	25,29	0,22	0	0	20	32	30
216	143	То же . . . . .	17,55	0,12	0	0	8	10	34
45	131	Манганокальцитовая руда, структура микрозернистая	7,23	0,27	Следы	0	8	34	18

Результаты химических анализов разных типов руд Юркинского, Ивдельского, Колинского, Марсятского и Красноярского месторождений на содержания в них SiO<sub>2</sub> аморф., Mn, Cr, V, Co, Ni, Cu, CO<sub>2</sub> и C<sub>орг</sub> сведены в табл. 14 и 15. Химические анализы выполнены аналитиками Г. И. Карасевой и В. Б. Рычковой. Как видим, и в Северо-Зауральских марганцевых месторождениях нет различий в распределении

Таблица 13

Средние содержания Cr, V, Co, Ni и Cu в рудах Усинского месторождения ( $в \times 10^{-4}\%$ )

Порода	Количество образцов	Cr	V	Co	Ni	Cu
Руды марганцевые, карбонатные . . . . .	16	3	0	16	19	32

малых элементов в разных типах руд. Хром в рудах Зауралья распределен чрезвычайно неравномерно. Он не связан ни с марганцем, ни с другими элементами и поэтому может быть назван факультативным (по Н. М. Страхову), поскольку не является постоянным членом марганцевых руд. Интересно отметить, что в заведомо окисленных рудах Марсятского и Юркинского месторождений (см. табл. 15) хрома нет.

Ванадий в рудах практически отсутствует. Отдельные анализы, в которых устанавливается ванадий, обычно относятся к конкреционным типам руд (неправильные выделения среди глин) и более редко — к рудам сплошного строения, где слоистость подчеркивается глинистым веществом (табл. 16). В окисленных рудах ванадий также отсутствует.

В отличие от ванадия кобальт является постоянным компонентом марганцевых руд, хотя между ним и марганцем нет какой-либо зависимости. Это легко выводится из данных табл. 14 при сравнении содержаний марганца и кобальта.

## Содержание элементов в рудах

Место отбора и номер образца	Тип руды	SiO <sub>2</sub>	Mn	CO <sub>2</sub>	C <sub>орг</sub>	Cr	V	Co	Ni	Cu	Cr	V	Co	Ni	Cu
		аморфн.	валов												
		%				1×10 <sup>-4</sup> % на натуральный осадок					1×10 <sup>-4</sup> % в пересчете на бескремнистое вещество				
<b>Юркинское месторождение</b>															
Скв. 54, обр. 7	Тонкозернистая, конкреционная	4,46	23,01	24,88	0,14	0	0	34	185	3	0	0	35	192	3
Скв. 226, обр. 6	Среднезернистая, конкреционная	4,35	28,77	29,40	0,15	16	0	38	99	6	16	0	39	103	6
Скв. 55, обр. 8	Мелкозернистая, конкреционная	1,15	24,97	26,04	0,08	22	34	12	104	0	22	34	12	104	0
Скв. 55, обр. 7	Тонкозернистая, конкреционная	19,0	16,96	22,08	0,40	16	0	10	69	11	19	0	12	83	13
Скв. 55, обр. 16	Среднезернистая, конкреционная	0,71	30,05	34,28	0,10	9	0	83	40	0	9	0	23	40	0
Скв. 173, обр. 2а	Тонкозернистая, конкреционная	10,0	18,34	25,70	0,05	22	0	44	152	17	24	0	48	167	19
Шахта 5, обр. 1	Среднезернистая, конкреционная	0,48	24,52	32,80	0,09	3	0	20	95	4	3	0	20	95	4
Шахта 5, обр. 4	То же	0,43	20,31	21,70	0,12	17	0	48	93	13	17	0	48	93	13
						13	0	29	105	7	14	0	30	110	7
<b>Ивдельское месторождение</b>															
Скв. 344, обр. 8	Среднезернистая, конкреционная	0,72	22,66	24,52	0,07	3	0	104	62	0	3	0	104	62	0
Скв. 50, обр. 3	Тонкозернистая, сплошного строения	15,06	15,44	18,72	0,14	0	0	68	321	13	0	0	78	373	15
Скв. 335, обр. 7	Мелкозернистая, конкреционная	3,40	22,47	22,72	0,11	27	0	68	87	4	28	0	70	89	4
Скв. 307, обр. 8	Тонкозернистая, конкреционная	28,26	13,74	16,96	0,08	9	45	22	132	15	11	57	25	148	19
Скв. 307, обр. 9	Среднезернистая, сплошного строения	13,66	15,82	21,70	0,12	0	0	36	278	13	0	0	40	316	15
Скв. 340, обр. 10	Тонкозернистая, конкреционная	0,79	20,84	22,40	0,12	18	0	36	53	0	18	0	36	53	0
Скв. 50, обр. 3а	Среднезернистая, сплошного строения	0,55	19,96	24,29	0,07	42	0	12	45	15	42	0	12	45	15
					0,10	17	0	49	139	8	15	0	52	154	10



Таблица 14 (окончание)

Место отбора и номер образца	Тип руды	SiO <sub>2</sub>	Мп	CO <sub>2</sub>	C <sub>орг</sub>	Cr	V	Co	Ni	Cu	Cr	V	Co	Ni	Cu
		аморфн.	валов									1×10 <sup>-4</sup> % на естественный осадок			1×10 <sup>-4</sup> % в пересчете на бескремнистое вещество
Колинское месторождение															
Скв. 310, обр. 8	Тонкозернистая, сплошного строения . . . . .	0,66	22,29	31,88	0,03	18	0	10	87	0	—	—	—	—	—
Скв. 350, обр. 1	Среднезернистая, сплошного строения . . . . .	1,02	24,26	31,44	0,03	7	0	20	60	3	—	—	—	—	—
Скв. 321, обр. 2	Тонкозернистая, сплошного строения . . . . .	0,53	24,19	32,54	0,11	40	0	6	16	4	—	—	—	—	—
Скв. 311, обр. 3	То же . . . . .	0,56	25,38	30,05	0,04	51	22	20	119	4	—	—	—	—	—
Скв. 316, обр. 15	Среднезернистая конкреционная	1,75	18,91	29,20	0,03	0	0	26	31	3	—	—	—	—	—
Скв. 611, обр. 3	То же . . . . .	0,87	19,53	28,27	0,03	75	0	8	99	8	—	—	—	—	—
Скв. 523, обр. 2	Среднезернистая, сплошного строения . . . . .	0,76	23,06	27,40	0,43	37	0	24	61	17	—	—	—	—	—
Скв. 532, обр. 1	То же . . . . .	2,41	22,12	32,72	0,65	6	0	8	33	0	—	—	—	—	—
Скв. 523, обр. 3	Мелкозернистая, сплошного строения . . . . .	0,66	19,89	28,72	0,04	67	0	12	50	8	—	—	—	—	—
Скв. 319, обр. 4	Среднезернистая, конкреционная	0,90	18,00	29,96	0,13	0	0	6	26	4	—	—	—	—	—
Скв. 318, обр. 1	Мелкозернистая, сплошного строения . . . . .	0,85	16,33	22,60	0,12	0	0	22	37	8	—	—	—	—	—
						27	0	15	56	5					
Красноярский участок и Марсятское месторождение															
Скв. 850, обр. 9, Красноярский участок	Тонкозернистая, конкреционная	0,79	20,60	26,80	0,35	68	0	110	111	17	—	—	—	—	—
Скв. 849, обр. 2, Красноярский участок	То же . . . . .	0,67	15,61	26,35	0,22	185	0	108	110	4	—	—	—	—	—
Скв. 148, обр. 2, Марсятское месторождение	Мелкозернистая, конкреционная	0,99	22,80	27,88	0,12	18	78	32	46	0	—	—	—	—	—
Скв. 148, обр. 2а, Марсятское месторождение	Тонкозернистая, сплошного строения . . . . .	1,77	13,43	12,48	0,33	60	0	6	67	4	—	—	—	—	—
Скв. 147, обр. 2, Марсятское месторождение	Среднезернистая, сплошного строения . . . . .	0,78	24,19	31,92	0,12	42	0	10	17	4	—	—	—	—	—
						75	0	55	68	6					

Содержание элементов в окисленных рудах

Место отбора пробы	SiO <sub>2</sub> аморфн.	Mn	Cr	V	Co	Ni	Cu	CO <sub>2</sub>	Сорг	Преобладающие рудные минералы
	%	1×10 <sup>-4</sup> %				%				
Марсятское месторождение, обн. 2, обр. 1	1,75	19,07	0	0	0	22	0	0,28	0,17	Псиломелан
Там же, обн. 1, обр. 9 . . . . .	1,50	24,06	0	0	36	167	8	0,12	0,15	»
Там же, обр. 8 . . . . .	0,81	34,94	0	0	18	139	13	0,18	0,20	»
Юркинское месторождение, шахта 6, обр. 2 . . . . .	1,11	21,45	0	0	91	435	21	0,06	0,07	Псиломелан и пирролюзит
Там же, обр. 3 . . . . .	0,74	24,66	0	0	16	417	21	0,06	0,07	То же

В одних случаях более высокие содержания кобальта соответствуют таким же высоким содержаниям марганца, в других — наоборот. Распределяется кобальт в рудах разных месторождений довольно неравномерно. Для Юркинского месторождения характерны цифры порядка

Таблица 16

Содержание элементов в рудах конкреционного и сплошного строения

Место отбора пробы	SiO <sub>2</sub> аморфн.	Mn	Cr	V	Co	Ni	Cu	CO <sub>2</sub>	Сорг	Тип руды
	%	1×10 <sup>-4</sup> %				%				
Колинское месторождение, скв. 524, обр. 7 . . . . .	21,25	15,40	59	202	10	30	4	14,86	0,12	Конкреционная, неправильные выделения
Там же, скв. 523, обр. 3а . . . . .	0,64	20,10	18	381	6	31	0	32,08	0,34	То же
Там же, скв. 564, обр. 4 . . . . .	0,97	14,07	273	0	0	35	7	13,60	0,20	Конкреционная, обогащенная обломочным материалом
Там же, скв. 315, обр. 11 . . . . .	6,61	11,66	88	414	8	145	0	10,94	0,54	Конкреционная, неправильные выделения
Юркинское месторождение, скв. 54, обр. 5 . . . . .	6,03	8,81	61	582	72	175	12	9,76	0,68	То же
Там же, скв. 55, обр. 7 . . . . .	8,89	16,82	25	123	18	95	8	25,60	0,10	» »
Там же, шахта 5, обр. 9 . . . . .	0,57	21,84	16	179	12	53	8	31,60	0,03	Сплошная, среднезернистая, слоистая
Там же, обр. 5 . . . . .	0,49	24,75	4	112	163	28	4	11,72	5,14	Зонально-концентрическая, конкреционная

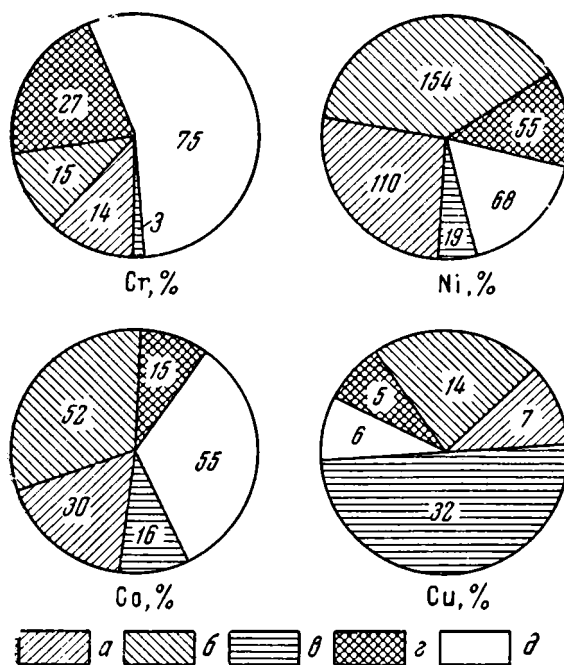
12—48×10<sup>-4</sup>% (среднее содержание — 30×10<sup>-4</sup>%). Незначительное увеличение кобальта наблюдается в рудах Ивдельского, Марсятского и Колинского месторождений (средние содержания 55—56×10<sup>-4</sup>%; табл. 17).

Никель, так же как и кобальт, постоянно присутствует в марганцевых рудах. Содержание его увеличивается с юга на север, т. е. от Марсятского и Колинского месторождений к Ивдельскому и Юркинскому. В рудах последних никель колеблется от 40—45 до 373×10<sup>-4</sup>%,

Средние содержания малых элементов в рудах Северо-Зауральских месторождений  
(в  $1 \times 10^{-4}\%$  в пересчете на бескремнистое вещество)

Месторождение	Число анали- зированных об- разцов	Cr	V	Co	Ni	Cu
Юркинское . . . . .	8	14 (0—24)	0 (0)	30 (12—48)	110 (40—192)	7 (0—19)
Ивдельское . . . . .	7	15 (0—42)	0 (0)	52 (12—104)	154 (45—373)	14 (0—45)
Колинское . . . . .	11	27 (0—75)	0 (0)	15 (6—26)	55 (16—119)	5 (0—17)
Марсятское и Красно- ярский участок . . . .	5	75 (18—185)	0 (0)	55 (6—110)	68 (17—111)	6 (0—17)

давая в среднем  $110—154 \times 10^{-4}\%$ . В рудах Колинского и Марсятского месторождений содержание никеля от 16 до  $119 \times 10^{-4}\%$ ; средние содержания никеля в рудах этих месторождений  $55—68 \times 10^{-4}\%$ .



Фиг. 20. Содержание малых элементов (Cr, Ni, Co, Cu) в рудах.

Месторождения: а — Юркинское, б — Ивдельское, в — Усинское (по данным З. В. Пушкиной, 1960), з — Колинское, д — Марсятское и Красноярский разведочный участок

Отношения процентных содержаний кобальта и никеля, как справедливо отмечает И. И. Гинзбург (1939), колеблются в рудах в весьма широких пределах, от 1:10 и менее до 1:1.

Используя данные З. В. Пушкиной (1960), нами построен график,

на котором показано соотношение средних содержаний Cr, Co, Ni и Cu в рудах Восточно-Зауральских и Усинского месторождений (фиг. 20).

Различия в распределении малых элементов в рудах Зауралья и Усинского месторождения не случайны и, вероятно, связаны с разными источниками сноса и характером выветривания пород на водосборных площадях. Все это дает основание считать, что сами химические свойства элементов не играют основной роли в характере распределения их в рудах различных месторождений, а часто отступают на второстепенный план. Известно, что ионные радиусы кобальта и никеля довольно близки к ионному радиусу марганца. Казалось бы эти элементы не только должны быть связаны между собой, но и сохранять определенные соотношения в марганцевых рудах, однако этого нет в природе. И. И. Гинзбург (1939) убедительно показал, как уже выше отмечалось, что между кобальтом и никелем нет постоянной зависимости, и их отношения меняются в широких пределах. Для руд Зауралья также не устанавливается какой-либо зависимости между марганцем и кобальтом (никелем) и другими малыми элементами. Об этом свидетельствуют графики Mn—Cr, Mn—Cu, Mn—Co, Mn—Ni, которые мы строили, используя данные химических анализов руд не только зауральских, но и других марганцевых месторождений. Следовательно, нахождение того или иного малого элемента в марганцевых рудах связано в первую очередь с характером выветривания на водосборах и формой миграции, а также с общими физико-географическими условиями, при которых формировались последние. Это положение хорошо согласуется с указаниями Н. М. Страхова (1957, 1960<sub>1, 2</sub>) о том, что характер распределений элементов в осадочных породах отражает их форму миграции и общие физико-географические условия, господствовавшие на водосборных площадях. К такому же выводу пришел и В. В. Щербина. По мнению этого автора, содержание малых элементов в осадочных образованиях обусловлено «металлогеническими особенностями областей сноса, палеогеографической обстановкой, характером протекавших гипергенных геохимических процессов и фациально-литологическими условиями осадкообразования» (Щербина, 1962, стр. 102).

Другим важным процессом, контролирующим перераспределение элементов, включая и малые, является диагенез. Малые элементы обычно присутствуют в марганцевых рудах. Однако концентрируются только те элементы, которые обладали повышенной миграционной способностью в диагенезе (Штеренберг и др., 1962).

## РАСПРЕДЕЛЕНИЕ Fe, Mn, P, C<sub>орг</sub> И МАЛЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ОТЛОЖЕНИЯХ ВМЕЩАЮЩИХ И ЗАМЕЩАЮЩИХ КАРБОНАТНЫЕ РУДЫ

### Постановка вопроса

При изучении осадочных руд месторождений геологи ограничиваются обычно выяснением химического состава собственно рудных тел, опуская исследование геохимии вмещающих пород. Признать правильным такой подход, конечно, нельзя, ибо закономерности и механизм их рудоотложения могут быть поняты только при условии, если известен геохимический фон, на котором руды возникли. Поэтому, при работе с североуральскими марганцевыми рудами, геохимии вмещающих пород было уделено не меньшее внимание, чем геохимии самих руд.

При изучении геохимии осадочных рудных накоплений возникают два вопроса: формируются ли эти руды и, в частности руды марганца, на фоне обычных кларковых содержаний элементов или же фоном для

рудотложения являются повышенные количества рудных элементов (в нашем случае марганца) во вмещающих породах; в каком соотношении находятся малые элементы в рудах и во вмещающих породах?

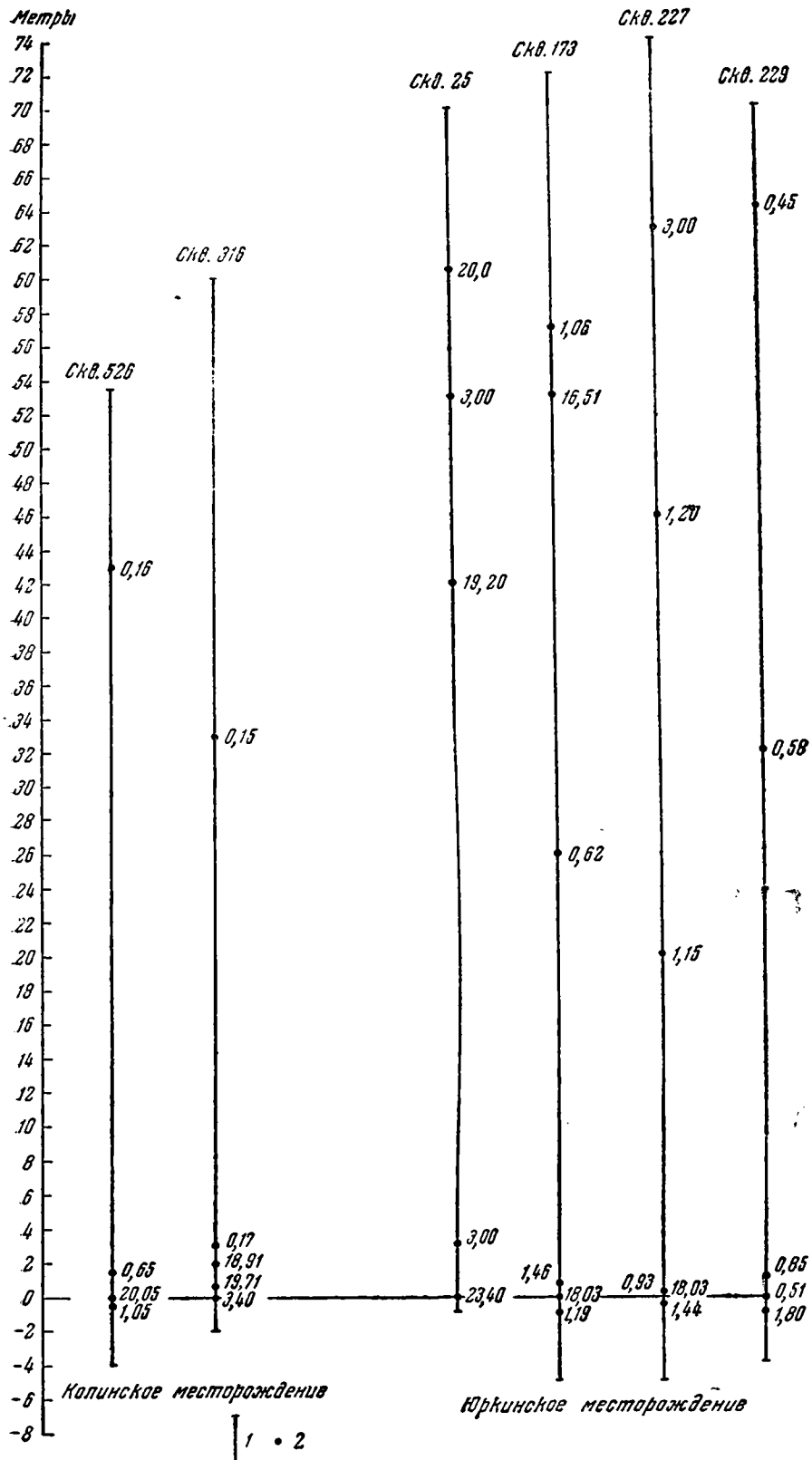
Как известно, по первому вопросу существуют два противоположных мнения. Так, А. Б. Ронов и А. И. Ермишкина (1959) полагают, что формирование осадочных месторождений осуществляется в условиях общего обогащения этим элементом пород, разновозрастных с рудными отложениями. Возникновение месторождений марганца, по мнению А. Б. Ронova, не представляло исключительного явления, оторванного от общего перераспределения марганца в осадочном процессе, и происходило на фоне повышенных кларковых концентраций марганца в осадках.

Существенно иначе подошел к этому вопросу Н. М. Страхов. Проведенное им геохимическое изучение осадков современных водоемов обнаружало возрастание содержаний марганца по профилю: пески—алевриты — глинистые илы, что подтверждается материалами исследований по Аральскому, Японскому, Черному, Каспийскому и Баренцеву морям и озеру Байкал (Страхов и др., 1954). Эти данные хорошо согласуются с материалами, получаемыми для сходных отложений древних водоемов. Так, на примере среднекарбонных отложений ( $C_2^8$ ) Донбасса, пермокарбонных отложений Кузбасса, нижнефранских пород Русской платформы и многих других показано, что в фациальном профиле от берегов к центральному частям водоемов (от песка к глинам и известнякам) происходит постепенное увеличение содержания марганца (Страхов, 1957). На фоне такого распределения марганца его рудные накопления, приуроченные к прибрежным песчано-алевритовым отложениям древних морей, оказываются сдвинутыми в область пониженных кларковых содержаний. Поэтому для возникновения рудных концентраций марганца и (других компонентов) вовсе не требуется предварительного повышения марганцевого фона ни в бассейне в целом, ни даже в его прибрежной зоне, где происходило рудоотложение. Обе точки зрения высказаны на основании общих соображений о ходе осадочного процесса.

Для проверки вышеизложенного необходимо было провести изучение содержаний марганца непосредственно на месторождениях, в рудовмещающих и замещающих породах. Результаты таких исследований на нескольких объектах в последнее время и были опубликованы. Так, исследования по Усинскому (Соколова, 1960), Чиатурскому (Штеренберг, 1960; Бутузова, Штеренберг, 1962) и Мангышлакскому (Тихомирова, 1962) месторождениям однозначно показали, что содержания марганца во вмещающих руду породах оказываются обычными кларковыми и их распределение в различных литологических разностях пород также достаточно типично. Казалось бы, вопрос решается вполне однозначно. Учитывая, однако, важность проблемы и необходимость ее исчерпывающей разработки, мы поставили аналогичные работы и на североуральских марганцевых месторождениях. При этом программа исследований была расширена, в нее включили, помимо обычных компонентов (Mn, Fe, P,  $C_{орг}$ ), исследования еще ряда малых элементов.

### Содержание Fe, Mn, P, $C_{орг}$ во вмещающих руду породах

Для выяснения вопроса о геохимическом фоне марганца во вмещающих породах было произведено определение валового содержания марганца. Пробы отбирались частью из «пустых пород» внутри рудного горизонта, частью — из толщи налегающих опсковидных глин и диатомитов. Всего проанализировано 125 образцов. При этом выяснилось следующее любопытное обстоятельство. В 93 пробах содержание марганца составляло от 0,05 до 0,12%, т. е. было на кларковом уровне или даже



Фиг. 21. Распределение зон эмбрионального и незавершенного рудообразования по скважинам Юркинского и Колинского месторождений. Точками отмечены повышения марганца.

1 — опробованный горизонт, 2 — точки с повышенным содержанием марганца

ниже его, но в 32 пробах оно было выше этого уровня и достигало 1—6% и больше. Случаи этого повышения накопления марганца показаны на фиг. 21. Эти повышенные содержания марганца можно разделить на группы. Одни образцы тесно прилегают к собственно рудному пласту и образуют как бы переходную зону от руды к вмещающей породе, как это видно из разрезов скважин Юркинского месторождения. Мощность такой переходной зоны здесь достигает 0,5—2,0 м. Ко второй группе относятся образцы, удаленные от рудного пласта на расстояние от 20 до 64 м. Степень обогащаемости пород марганцем в этих случаях обычно невелика (0,56—3%), но порою встречаются и высокие значения содержания марганца, достигающие 16—19%. Очевидно, здесь происходило повторное рудообразование, но, как правило, незначительное. Оно отвечает обычно тому, что Н. М. Страхов назвал зачаточным или эмбриональным. Гораздо более редкие случаи высокого содержания марганца отвечают незавершенному рудному процессу. В скважинах Юркинского месторождения над основным рудным горизонтом удалось наметить пять горизонтов такого зачаточного и незавершенного марганцеворудного процесса.

Итак, мы сталкиваемся с весьма существенным фактом. В североуральском марганцеворудном районе, помимо главной рудообразующей эпохи, когда был сформирован основной рудный горизонт, рудообразование неоднократно повторялось и позже, но только было резко ослабленным и относилось к зачаточному типу.

Для содержания марганца в рудовмещающих породах этот факт имеет существенное методическое значение. Чтобы получить правильное представление о концентрациях марганца во вмещающих отложениях, мы должны, очевидно, исключить из рассмотрения не только руду из главного горизонта, но и все анализы из горизонтов зачаточного или незавершенного рудоотложения и оперировать данными по породам, залегающим между указанными горизонтами. В табл. 18 приведены средние содержания Fe, Mn, P,  $C_{орг}$  для вмещающих пород, выведенные из 93 проб, отобранных в соответствии с изложенным принципом.

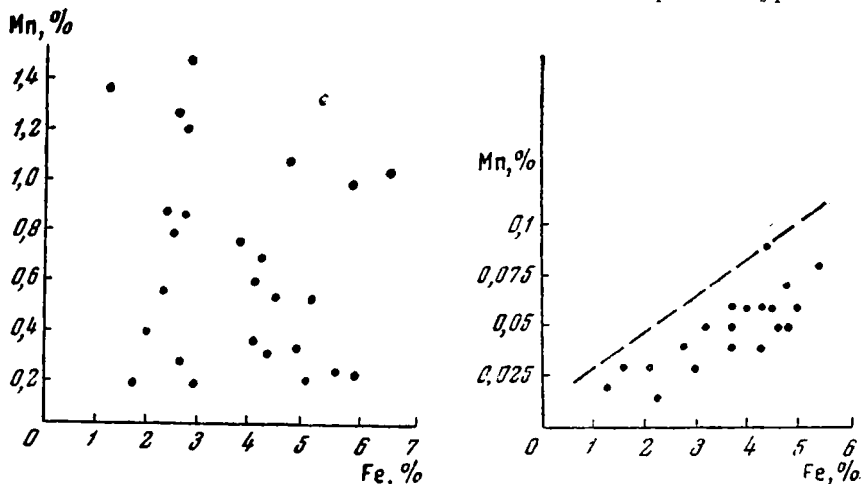
Таблица 18

Средние содержания (в %) Fe, Mn, P и  $C_{орг}$  в породах

Месторождение	Порода	Fe	Mn	P	$C_{орг}$
Юркинское	Глины аргиллитоподобные . . .	4,30	0,12	0,08	0,79
	Глины диатомитистые и опоковидные . . . . .	3,80	0,10	0,06	0,72
Ивдельское	Глины аргиллитоподобные . . .	—	0,10	—	0,77
	Глины диатомитистые и опоковидные . . . . .	—	0,07	—	0,54
Колинское	Глины опоковидные . . . . .	4,50	0,05	0,05	0,98
	Песчаники мелкозернистые . . .	2,30	0,02	0,16	0,25
Марсятское и Красноярский участок	Глины опоковидные . . . . .	—	0,08	—	0,97
	Песчаники мелкозернистые . . .	—	0,03	—	0,27

Из таблицы видно, что содержание марганца в песчаниках всегда меньше по сравнению с опоковидными глинами, а в диатомитистых и опоковидных глинах не превосходит кларкового уровня, иногда бывает ниже его. Все это характерно для распределения марганца между породами безрудных разрезов. Как видим, эти распределения сохраняются и во вмещающих руду породах марганцевых месторождений. Иначе говоря, и на Северо-Уральских месторождениях обнаруживаются те

же соотношения, какие видны в Чиатурах, на Мангышлаке, а также в Никополе и на Лябе. Поэтому можно сказать с полной уверенностью, что марганцовые руды осадочных месторождений действительно возникают на фоне кларковых содержаний марганца, как неоднократно отмечал Н. М. Страхов, а не на фоне повышенных содержаний марганца в осадках бассейна вообще или в его прибрежной зоне, как полагал А. Б. Ронов. Содержания железа во вмещающих породах всех месторождений приблизительно равны и находятся на кларковом уровне.



Фиг. 22. Графики соотношений марганца и железа во вмещающих породах

В песчаниках Колинского месторождения содержания железа определяются в 2,3%, а в опоковидных глинах — 4,5%. По Юркинскому месторождению содержание железа в диатомитистых и аргиллитоподобных глинах соответственно равно 3,8 и 4,3%. Следовательно, и для железа наблюдается повышение содержания его по профилю песчаники → глины, или что одно и то же, прибрежная зона → открытое море.

В области кларковых величин марганца и железа между ними, по данным химических анализов, существует прямая зависимость (фиг. 22), нарушающаяся всегда, как только содержания марганца начинают превышать кларковые (фиг. 22).

Прямая зависимость в отличие от соотношений между марганцем и железом во вмещающих породах Чиатурского (Бутузова, Штеренберг, 1962) и Мангышлакского (Тихомирова, 1962) месторождений наблюдается в породах Русской платформы (Ронов, Ермишкина, 1959). Несогласованность между этими элементами при повышенных содержаниях последнего объясняется их разной геохимической подвижностью в диагенезе (Штеренберг, Карасева и др., 1962).

Распределение фосфора во вмещающих породах отличается от распределения железа и марганца. В глауконитово-кварцевых песчаниках Колинского месторождения содержания фосфора больше, чем в опоковидных глинах. В песчаниках фосфора — 0,16%, что несколько выше кларка, а в глинах — 0,05%. Такое распределение фосфора объясняется повышенной ролью его обломочной формы по сравнению с взвешенной и растворенной. В шлифах глауконитовых песчаников среди опалово-глинистой основной массы глауконитовых и кварцевых зерен встречаются довольно хорошо окатанные обломки явно переотложенных фосфатов. Иные соотношения наблюдаются по Юркинскому месторождению. Здесь, в диатомитистых глинах, располагающихся ближе к прибрежной части бассейна нижнепалеоценового времени, содержания



фосфора составляют 0,06%, а в аргиллитоподобных глинах, за счет некоторого обогащения чешуей рыб и костями — 0,08%.

Итак, вмещающие и замещающие руду породы в Северо-Уральских месторождениях не только по марганцу, но и по железу и фосфору являются обычными типичными «кларковыми» породами, такими же, как в безрудных толщах. Это означает, что рудообразование как бы накладывалось на обычный кларковый седиментогенез, причем, поскольку в рудном бассейне имеется один главный рудоносный горизонт и несколько добавочных, эмбриональных или незавершенных, само наложение его в разрезе осуществлялось несколько раз, перемежаясь с эпохами, когда рудный процесс не развивался.

Из сравнения содержаний марганца, железа и фосфора в рудах и во вмещающих породах явствует, что рудообразование выражалось в очень резком обогащении осадков марганцем, гораздо меньше железом (притом далеко не везде, а главным образом в более южной части бассейна) и еще меньше фосфором. Принимая содержания этих элементов в опоковидной глине за единицу, нетрудно показать, что коэффициент концентрации для марганца составляет 240, для железа — 1,2, для фосфора — 0,25. Остаточное  $C_{орг}$  в рудах не только не выше, но даже заметно ниже, чем во вмещающих породах.

Ряд коэффициентов концентрации для главных компонентов руд может быть назван формулой рудообразования. В нашем случае формула указывает на резко выраженное превалирование в концентрационном процессе именно марганца и в подчиненном — железа и особенно фосфора.

### Органическое вещество во вмещающих породах и в марганцевых рудах

Особый интерес представляет вопрос о величинах  $C_{орг}$  во вмещающих породах.

Многочисленные определения показали, что в разных породах эти содержания типично кларковые, отвечающие содержаниям  $C_{орг}$  в осадочных породах вообще (табл. 19). Те же величины характерны для участков, удаленных от марганценосной полосы в восточном направлении, т. е. в сторону погружения дна нижнепалеоценового моря (табл. 20)

Т а б л и ц а 19

Содержания  $C_{орг}$  в породах (в %)

Месторождение	Песчаники	Опоковидные и диатомовые глины	Аргиллитоподобные глины
Юркинское . . . . .	—	0,72	0,79
Ивдельское . . . . .	—	0,54	0,77
Колинское . . . . .	0,25	0,98	—
Марсятское . . . . .	0,27	0,97	—

Нетрудно видеть, что остаточное органическое вещество во вмещающих породах значительно (от двух до пяти—семи раз) превышает остаточную органику в глинах. Между тем, если взять исходное органическое вещество, то в рудном осадке его было значительно больше, чем в осадках окружающего безрудного пространства. Вспомним, что расчеты, выполненные в предыдущих главах, дают для руд с содержанием марганца, равным 10%, величины  $C_{орг}$  исходного >2,2%; Mn — 20%,  $C_{орг}$  >4,4% и т. д. Величины  $C_{орг}$  исходного увеличиваются по мере увеличения количества марганца в отложениях.

Содержания  $C_{орг.}$  (в %) в нижнепалеоценовых глинах западной части Западно-Сибирской низменности  
(по И. А. Юркевич, 1959)

Опорная скважина	Число образцов	Min	Max	Среднее
Кузнецовская . . . . .	2	—	—	0,9
Леушинская . . . . .	7	0,2	1,1	0,8
Березовские . . . . .	2	—	—	1,2
Ханты-Мансийская . . . . .	3	0,8	1,2	1,0
Уватская . . . . .	2	0,8	1,1	1,0
Тюменская . . . . .	3	0,8	1,0	0,9

Естественно возникает вопрос, как же могла возникнуть ситуация, когда в двух соседних фациях — рудной и безрудной — одновременно осаждались весьма разные количества органического вещества, и почему им избыточно обогащался именно рудный осадок?

По мнению Н. М. Страхова, это объясняется энергичными сорбционными качествами гелей  $MnO_2$ , которые поглощают не только противоположно заряженные ионы, но и органическое вещество. В прибрежной зоне морей, где накапливались марганцовые руды, в воде, как всегда, плотность планктона, а значит и его продуктивность были повышены. В воде также находятся повышенные количества свежего растворенного органического вещества, образующегося постоянно в результате разложения отмерших клеток планктона и прижизненных выделений углекислого газа многими растениями. Гели  $MnO_2$ , опускаясь через толщи воды, обогащенной растворенной органикой, сорбировали ее на своих частицах и увлекали с собой в осадок. Здесь бактерии разлагали принесенную марганцем органику, одновременно редуцируя  $Mn^{4+}$  в  $Mn^{2+}$ , а возникшие массы  $CO_2$  связывали  $MnO$  в  $MnCO_3$ . В этом процессе не только полностью уничтожалась органическая масса, принесенная «на себе» гелями марганца, но и часть той органики, которая поступала на дно обычным порядком в кларковых количествах.

В итоге всех процессов рудный осадок, первично богатый органическим веществом по сравнению с соседними безрудными фациями, превращался в породу, обедненную  $C_{орг.}$ , что и констатируется непосредственными его определениями в рудах.

### Малые элементы во вмещающих породах

Большой интерес представляет вопрос о том, как ведут себя в рудном процессе малые элементы. К сожалению, по объективным условиям мы смогли провести анализ вмещающих пород по ограниченному числу образцов лишь для пяти микроэлементов: V, Cr, Co, Ni, Cu. Но и этот материал при сопоставлении с данными по рудам представляет исключительный интерес.

В табл. 21 сведены частные значения V, Cr, Co, Ni, Cu по каждой из анализированных проб, а в табл. 22 приведены средние величины по отдельным месторождениям. Отдельно даны для сравнения анализы эмбриональных рудных горизонтов на те же элементы.

Приведенные в таблицах цифры показывают, прежде всего, что распределение элементов по петрографическим типам пород в палеоценовом бассейне принадлежит обычному, наиболее широко распространенному упорядоченному типу, выделенному Н. М. Страховым, когда

Таблица 21

## Содержание элементов в породах

Место отбора и номер образца	Порода	SiO <sub>2</sub>	Mn	CO <sub>2</sub>	C <sub>орг</sub>	Cr	V	Co	Ni	Cu	Cr	V	Co	Ni	Cu
		аморфн.	в %				1×10 <sup>-4</sup> % на натуральный осадок					1×10 <sup>-4</sup> % в пересчете на бескремнистое вещество			
<b>Юркинское месторождение</b>															
Скв. 226, обр. 5	Диатомиты глинистые . .	30,80	0,19	0,20	1,14	53	134	8	49	17	69	176	10	64	22
Скв. 229, обр. 5	То же . . . . .	29,40	0,48	0,40	0,52	18	134	8	48	13	24	176	10	63	17
Скв. 173, обр. 8	Глины диатомитовые . .	19,10	1,19	1,46	1,47	62	235	10	81	19	74	293	12	96	23
Скв. 229, обр. 7	Диатомиты глинистые . .	27,59	0,12	0,20	0,51	26	156	10	74	14	33	198	13	94	18
Скв. 55, обр. 23	Глины опокovidные . . .	15,15	0,08	0,20	0,56	76	207	17	95	8	89	242	30	111	9
Шахта 5, обр. 3	То же . . . . .	12,89	0,06	0,04	1,07	67	179	12	43	10	75	209	14	50	12
Шахта 5, обр. 1	Диатомиты глинистые . .	21,81	1,45	0,56	1,21	21	302	16	152	20	25	362	19	18	25
Скв. 173, обр. 5	Глины опокovidные . . .	14,01	0,08	0,08	1,04	28	137	15	43	23	32	155	17	49	26
				—	1,00	44	185	12	72	15	52	200	16	88	19
Скв. 54, обр. 10	Глины аргиллитоподобные	3,49	0,06	0	0,45	82	202	10	104	4	85	212	10	108	11
Шахта 5, обр. 5	То же . . . . .	1,91	0,07	0,28	0,65	72	291	26	119	13	72	291	28	119	13
Шахта 5, обр. 5а	» . . . . .	1,55	0,24	0,55	1,21	40	279	24	152	21	40	279	24	152	21
Скв. 55, обр. 16	» . . . . .	2,79	0,79	0,80	1,65	119	313	30	69	10	119	313	30	69	10
Скв. 226, обр. 7	» . . . . .	3,89	4,01	4,00	0,71	71	280	24	155	12	74	290	25	101	12
Скв. 54, обр. 4	» . . . . .	11,35	3,77	4,36	0,79	71	358	12	107	31	78	396	13	117	34
Скв. 55, обр. 23	» . . . . .	6,00	0,12	0,20	0,71	26	156	10	74	14	26	156	10	74	14
Скв. 173, обр. 3	» . . . . .	11,57	0,66	0,84	1,28	39	179	16	75	21	43	197	18	82	23
					0,93	65	257	19	107	16	68	266	19	110	20
<b>Ивдельское месторождение</b>															
Скв. 35, обр. 6	Песчаники мелкозернистые	5,78	0,02	0,6	0,53	34	0	4	10	0	34	0	4	10	0
Скв. 335, обр. 6	Опоки . . . . .	29,57	0,07	0	0,19	27	0	6	15	0	36	0	8	20	0
Скв. 35, обр. 5	» . . . . .	20,85	0,03	0,26	0,20	47		0	5	0	57	54	0	6	0
				—	6,30	39	45	3	10	0	42	18	4	12	0
Скв. 335, обр. 6а	Глины опокovidные . . .	9,98	0,13	0,08	1,02	76	179	14	60	0	84	197	15	66	0
Скв. 340, обр. 8	Глины диатомитные . . .	15,34	0,04	0,04	1,28	78	190	10	53	0	90	219	11	61	14

Скв. 307, обр. 6	Глины опоковидные . . .	16,58	0,04	0	0,68	66	168	4	50	8	77	184	4	58	0
Скв. 318, обр. 7	Глины диатомитовые . . .	20,47	0,08	0,04	1,04	0	190	0	24	8	0	228	0	29	9
Скв. 318, обр. 8	То же . . . . .	19,46	0,06	0,16	0,48	90	157	4	11	4	108	188	4	13	5
Скв. 348, обр. 8	» . . . . .	17,22	0,04	0	0,50	33	179	10	44	0	38	200	11	53	0
Скв. 340, обр. 13	Глины опоковидные . . .	14,07	0,05	0	0,48	73	202	8	61	17	85	235	10	67	17
				—	0,78	59	181	7	43	7	69	207	8	52	7
Скв. 348, обр. 6	Глина аргиллитоподобная	2,13	0,27	0,2	1,14	12	257	0	44	0	12	257	0	44	0
Скв. 340, обр. 11	То же . . . . .	2,14	1,16	1,56	1,19	23	257	6	55	8	83	257	6	55	8
Скв. 918, обр. 9	» . . . . .	5,37	1,95	0,82	1,22	63	482	18	166	8	66	526	19	75	8
Скв. 50, обр. 4	» . . . . .	2,37	1,34	1,76	0,52	95	448	6	135	16	95	448	8	135	16
Скв. 335, обр. 8	» . . . . .	7,40	0,16	0,08	1,23	87	179	12	158	28	93	192	13	169	30
				—	1,06	56	325	8	111	12	70	336	9	115	12

Колыновское месторождение

Скв. 316, обр. 14	Песчаники мелкозернистые	4,26	0,02	0	0,15	54	45	0	6	0	56	46	0	9	0
Скв. 321, обр. 3	То же . . . . .	6,95	0,39	0,20	0,34	50	67	0	22	0	54	71	0	23	0
Скв. 526, обр. 5	» . . . . .	22,61	0,02	0,08	0,20	99	0	0	18	0	124	0	0	23	0
Скв. 561, обр. 2	» . . . . .	17,90	0,03	0	0,24	101	23	0	28	4	119	126	0	32	4
Скв. 529, обр. 4	» . . . . .	21,41	0,02	0	0,30	97	33	0	16	0	111	41	0	20	0
Скв. 310, обр. 9	» . . . . .	13,2	0,02	0	0,13	91	39	0	9	2	92	44	0	10	2
Скв. 524, обр. 19	» . . . . .	23,0	0,02	0,04	0,24	59	22	0	13	4	71	26	0	15	5
Скв. 315, обр. 12	» . . . . .	19,51	0,02	0	0,15	55	34	0	28	3	66	41	0	33	3
Скв. 523, обр. 4	» . . . . .	9,97	0,02	0	0,26	206	0	2	36	3	226	0	2	40	3
				0,03	0,23	90	27	0	19	2	102	44	0	24	2
Скв. 563, обр. 6	Глины опоковые . . . . .	1,51	0,06	0,06	0,96	39	112	34	154	0	39	112	34	154	0
Скв. 529, обр. 3	То же . . . . .	14,96	0,06	0	1,15	90	168	8	58	22	103	174	9	64	25
Скв. 311, обр. 2а	» . . . . .	5,27	0,06	0	1,09	98	224	14	25	0	103	235	15	26	0
Скв. 564, обр. 3	» . . . . .	26,82	0,04	0,15	1,03	73	174	16	111	0	91	217	20	136	0
Скв. 316, обр. 11	» . . . . .	13,60	0,04	0	1,20	85	201	6	46	8	97	226	6	54	9
Скв. 524, обр. 18	» . . . . .	2,84	0,55	0,08	1,03	97	288	14	76	10	99	262	14	77	10
Скв. 192, обр. 3	» . . . . .	12,85	0,41	0,26	0,85	142	112	2	136	28	160	126	2	153	31
				0,08	1,04	89	178	13	91	8	98	192	14	95	11

Таблица 21 (окончание)

Место отбора и номер образца	Порода	SiO <sub>2</sub> аморфн.	Mn	CO <sub>2</sub>	C <sub>орг</sub>	Cr	V	Co	Ni	Cu	Cr	V	Co	Ni	Cu
		в %				1×10 <sup>-4</sup> % на натуральный осадок					1× <sup>-4</sup> % в пересчете на бескремни- стое вещество				

## Марсятское и Красноярское месторождения

Скв. 848, обр. 3а . . .	Песчаники мелкозернистые	27,39	0,02	0,34	0,35	68	56	0	14	4	82	75	0	17	5
Скв. 890, обр. 8 . . .	То же . . . . .	4,51	0,02	0,20	0,48	27	67	4	26	0	27	67	4	26	0
Скв. 850, обр. 10 . . .	» . . . . .	29,08	0,05	0,30	0,20	47	112	0	12	0	65	150	0	17	0
Скв. 849, обр. 3 . . .	» . . . . .	27,00	0,03	0,36	0	18	145	0	8	0	25	198	0	10	0
Скв. 142, обр. 2 . . .	» . . . . .	19,09	0,05	0,04	0,20	16	34	0	11	4	19	41	0	13	5
Скв. 141, обр. 5 . . .	» . . . . .	2,70	0,01	0	0,14	53	31	0	8	4	53	31	0	8	4
				0,17	0,24	38	74	0	13	2	44	70	0	15	2
Скв. 848, обр. 2 . . .	Глины опоквые . . . . .	1,52	0,04	0,16	1,76	70	185	8	49	14	70	185	8	49	14
Скв. 843, обр. 1 . . .	То же . . . . .	2,22	0,04	0,32	1,47	91	179	12	58	13	91	179	12	58	13
Скв. 850, обр. 8 . . .	» . . . . .	1,76	0,03	0,12	1,48	88	201	0	43	7	88	201	0	43	7
Скв. 141, обр. 3 . . .	» . . . . .	7,18	0,06	0	1,21	41	101	3	33	8	44	109	4	36	9
Скв. 141, обр. 4 . . .	» . . . . .	11,89	0,09	0,34	0,98	32	56	6	28	0	36	63	7	31	0
Скв. 344, обр. 3 . . .	» . . . . .	3,43	0,08	0	1,08	92	293	4	40	14	92	239	4	40	14
Скв. 317, обр. 3 . . .	» . . . . .	1,74	0,31	0,76	0,85	73	134	14	106	28	73	134	14	106	28
Скв. 317, обр. 4 . . .	» . . . . .	1,80	0,03	0	0,97	114	224	8	60	17	114	224	8	60	17
				0,21	1,22	75	172	7	52	12	72	167	7	52	13

Средние содержания (в  $1 \times 10^{-4}\%$ ) малых элементов в породах

Порода	Число анализируемых образцов	Cr	V	Co	Ni	Cu
<b>Юркинское месторождение</b>						
Глины диатомитистые и опоковидные; диатомиты глинистые . . . . .	8	32 (24—89)	200 (155—362)	16 (10—30)	88 (49—152)	19 (9—26)
Глины аргиллитоподобные, зеленовато-серые	8	68 (26—119)	266 (156—266)	19 (10—30)	110 (69—155)	20 (10—34)
<b>Ивдельское месторождение</b>						
Песчаники мелкозернистые . . . . .	3	42 (34—57)	18 (0—54)	4 (0—8)	12 (6—20)	0
Глины диатомитистые и опоковидные . . . . .	7	69 (0—108)	207 (184—235)	8 (0—15)	52 (13—67)	7 (0—14)
Глины аргиллитоподобные	5	70 (12—98)	336 (192—526)	9 (0—19)	115 (44—175)	12 (0—30)
<b>Колинское месторождение</b>						
Песчаники мелкозернистые . . . . .	9	102 (54—226)	44 (0—126)	0	24 (6—40)	2 (0—5)
Глины опоковидные . . . . .	7	98 (39—191)	192 (112—262)	14 (2—34)	95 (26—154)	11 (0—31)
<b>Красноярское и Марсятское месторождения</b>						
Песчаники мелкозернистые . . . . .	6	44 (19—82)	70 (31—198)	0	15 (8—26)	2 (0—5)
Глины опоковидные . . . . .	8	98 (39—160)	192 (112—262)	14 (2—34)	95 (26—154)	11 (0—31)

содержания элементов растут от песчаников к глинам (аргиллитам), а затем убывают к кремнистым или карбонатным породам по мере возрастания разбавляющего аутигенного  $\text{SiO}_2$  или  $\text{CaCO}_3$ . Единственное исключение представляет хром в песчаниках Колинского месторождения, содержание которого здесь несколько превосходит содержание в опоковидных глинах. Эта аномалия вызвана, вероятно, близостью массивов ультраосновных пород, поэтому хром мог в заметной степени транспортироваться в составе обломков песчаной фракции.

Нельзя не отметить, что при совершенно обычном распределении малых элементов по основным типам пород наблюдается обогащение отдельных пород некоторыми элементами, даже если оперировать только средними величинами. Это отчетливо видно из сопоставления последних строчек табл. 21. Так, в Юркинском и Ивдельском месторождениях заметно повышены содержания V, Co, Ni в диатомовых и аргиллитоподобных глинах; в Колинском месторождении V и Ni в опоковидных глинах и Cr в песчаниках; в Красноярском и Марсятском месторождениях — V, Ni в глинах. В общем же отмечается систематическая обогащенность глинистых отложений ванадием, никелем, а часто и кобальтом. Содержание хрома держится на типичном кларковом уровне, а содержания меди, напротив, понижены против обычного кларка.

Причины такой аномалии пока не совсем ясны. Возможно, они кроются в значительной распространенности на водосборной площади ультраосновных пород, обогащенных никелем, кобальтом и ванадием. Напротив, можно категорически утверждать, что меденосных пород на размывавшейся части Урала, примыкавшей к области формирования североуральских марганцовых руд, не существовало, либо они еще не были захвачены денудацией.

Чрезвычайно интересно сопоставить содержания малых элементов в марганцовых рудах и во вмещающих породах. Удобно, в данном случае, сопоставлять кларки (или коэффициенты) концентраций, т. е. отношение средних содержаний элементов в рудах к средним содержаниям во вмещающих породах (опокovidных глинах). В табл. 23 приведены соответствующие данные.

Т а б л и ц а 23

Кларки концентраций (к. к.) малых элементов в рудах по отношению к опокovidным глинам

Месторождение		Cr	V	Co	Ni	Cu
		в 10 <sup>-4</sup> % в пересчете на бескремнистое вещество				
Юркинское	руды . .	14	0	30	110	7
	глины . .	32	200	16	88	19
	к. к. . .	0,44	0	2,0	1,2	0,4
Ивдельское	руды . .	15	0	52	154	14
	глины . .	69	207	8	52	7
	к. к. . .	0,22	0	6,5	3,0	2,0
Колинское	руды . .	27	0	15	55	5
	глины . .	98	192	14	95	11
	к. к. . .	0,3	0	1,1	0,5	0,5
Марсятское и Красноярское	руды . .	75	0	55	68	6
	глины . .	98	192	14	95	11
	к. к. . .	0,75	0	3,0	0,7	0,7

Пр и м е ч а н и е: Полужирным выделены цифры с положительными кларковыми концентрациями элементов.

Нетрудно видеть, что из пяти элементов единственным, всегда показывающим некоторое накопление в марганцовых рудах, является кобальт. Его кларк концентрации колеблется от 1,1 до 6,5. Никель накапливается в рудах двух месторождений с более низкими кларками концентрации: 1,2—3,0; в остальных трех его содержания ниже, чем во вмещающих породах, т. е. 0,5—0,7. Медь имеет положительный кларк концентрации только в Ивдельском месторождении — 2,0; в прочих рудах она не накапливается и ее к. к. = 0,4; 0,5; 0,7. Кларк концентрации хрома всегда меньше единицы: 0,22—0,3—0,44—0,75, а кларк концентрации ванадия равен нулю, так как этот элемент в рудах отсутствует.

Однако, несмотря на то, что вмещающие породы всегда резко обогащены ванадием, кобальтом и часто никелем, первый элемент в рудах отсутствует, второй всегда их обогащает и значительно, третий присутствует редко.

Иначе говоря, геохимический спектр марганцовых руд оказывается радикально иным по сравнению с геохимическим спектром рудовмещающих и замещающих пород. Констатация этого факта, впервые раскрытого при применении сравнительно-геохимического метода, представляет интерес для теории рудного процесса в гумидных зонах вообще и марганцового рудообразования в частности.

## Распределение элементов по гранулометрическим фракциям пород

В предыдущем разделе рассматривались валовые количества элементов на породу. Кроме этого, большой интерес представляет исследование распределения элементов по разным гранулометрическим фракциям пород. Аналогичные исследования были сделаны Аррениусом и Гольдбергом для осадков Тихого океана, Н. Г. Бродской (1952) — Аральского моря и С. М. Катченковым (1961) — при исследовании глин.

В табл. 24 приведены данные гранулометрического анализа 15 образцов песчаников, опоковидных и аргиллитоподобных глин. Из данных таблицы видно, что по гранулометрическому типу опоковидные глины занимают промежуточное положение между мелкозернистым песчаником и глиной.

Таблица 24

Содержание фракций (в %) в различных типах пород

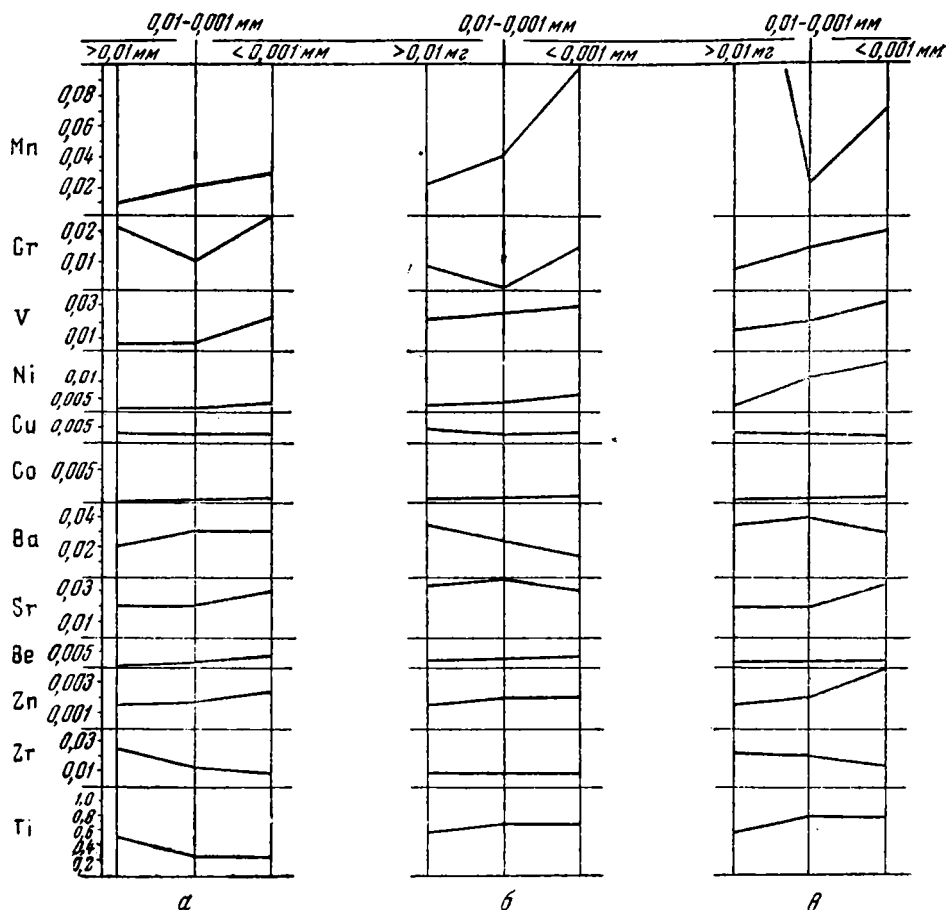
Порода	Район отбора образцов	< 0,001	0,001—0,01	> 0,01
Глина опоковидная	Колинский . . . . .	4	65	31
То же	» . . . . .	21	53	26
Глина диатомитистая	Юркинский . . . . .	17	60	23
То же	» . . . . .	24	50	26
Глина опоковидная	Ивдельский . . . . .	27	48	25
То же	» . . . . .	15	44	40
» »	» . . . . .	10	52	38
Глины аргиллитоподобные	Колинский . . . . .	49	27	24
То же	Юркинский . . . . .	56	27	17
» »	Ивдельский . . . . .	56	30	14
» »	» . . . . .	51	35	14
Песчаники мелкозернистые	Колинский . . . . .	7	28	65
То же	» . . . . .	5	15	80
» »	» . . . . .	10	38	52

В табл. 22 и на фиг. 23 сведены данные усредненных спектральных анализов фракций <0,001, 0,001—0,01 и >0,01 мм для песчаников, опоковидных, диатомитистых и аргиллитоподобных глин. Там же указаны проценты выходов фракций.

Марганец чаще всего увеличивает свое содержание во всех типах пород от фракции >0,01 мм к фракции <0,001 мм (табл. 25). Резко повышенное количество марганца во фракции >0,01 мм у аргиллитоподобных глин представляет исключение, поскольку в эту фракцию попали мелкие конкреции карбоната марганца, образовавшиеся в диагенезе. Но хотя все кривые и показывают возрастание содержания марганца к глинистой фракции, все же во фракции <0,001 мм у песчаных пород почти в четыре раза меньше этого элемента, чем в той же фракции у диатомовых глин. В глинах фракции <0,001 мм содержится марганца в семь раз больше, чем во фракции <0,001 мм у алевролитов. Такое распределение не случайно: оно может указывать на вынос основных масс марганца в центральные части бассейна седиментации, где он и рассеивался, оставаясь на кларковом уровне. Значительно меньшая часть марганца, выносимого в виде тонких взвесей окисных соединений, в определенных благоприятных условиях осаждаясь, образует рудные залежи (Страхов, 1960<sub>1,2</sub>). Доля рудных накоплений вычислена нами как частное от деления общих запасов рассеянного в нижнем палеоцене



марганца (объем нижнепалеоценовых пород взят по данным В. И. Казаринова, 1958; объемные веса пород и средние кларковые содержания марганца в породах определены лабораторным путем) на сумму всех выявленных запасов руд. Полученная нами цифра  $2 \times 10^{-7}$  свидетельствует о ничтожной роли рудного процесса в общей истории осадочного



Фиг. 23. Кривые распределения элементов по гранулометрическим фракциям в песчаниках (а), опоквидных и диатомитистых (б) и аргиллитоподобных (в) глинах

породообразования, на что еще раньше неоднократно указывал Н. М. Страхов.

Распределение хрома очень характерно. Наибольшие содержания хрома приурочены к песчаникам, причем распределение его здесь довольно равномерное, учитывая невысокую точность анализа. В опоквидных и аргиллитовых глинах количество хрома во всех фракциях понижено, не показывая избирательной концентрации в какой-нибудь из них. Несколько повышенные содержания хрома в песчаных породах объясняются характером материнских пород. Действительно, в разрезе пород Северного Зауралья, примерно на широте г. Серова, в Замарайской депрессии и несколько севернее, как отмечалось выше, известны в коре выветривания развитые в данном районе серпентиниты — остаточные хромо-никелевые железные руды. Хромистые железные руды, образовавшиеся в результате выветривания серпентинитовых массивов,

известны также в нижнемеловых континентальных отложениях Зама-райской депрессии. Несколько повышенные содержания хрома в песчаных фракциях нижнепалеогеновых отложений могут быть указанием на размыв серпентинитов и их кор выветривания и на перенос этого элемента в виде тонких, приближающихся к коллоидным частицам, взвесей и несколько более грубых фракций совместно с частицами  $>0,01$  мм в диаметре.

Весьма характерны кривые распределения ванадия. В песчаниках содержание ванадия растет от фракции  $>0,01$  мм к фракции  $<0,001$  мм. Такая же картина наблюдается и для опоквидных и аргиллитоподобных глин. В отличие от марганца эти глинистые фракции  $<0,001$  мм показывают примерно равные содержания во всех типах пород, лишь слабо концентрируясь в глинах, по сравнению с песчаниками. Обогащение глинистых частиц указывает, что ванадий, как и марганец, переносился в виде тонких взвесей, также повышая свои содержания в породах центральных частей водоемов.

Кривые распределения никеля во всех типах пород показывают обогащение фракции  $<0,001$  мм. Интересно отметить, если фракции  $>0,01$  мм различных типов пород содержат примерно близкие количества никеля, слабо обогащаясь в глинах, то фракции  $0,001-0,01$  мм и в особенности фракции  $<0,001$  мм в глинах содержат никеля значительно больше по сравнению с этими же фракциями в песчаниках. Следовательно, никель, так же как марганец и ванадий, переносился совместно с глинистыми частицами частью и в растворенном состоянии. Этого нельзя сказать о кривых распределения меди по фракциям пород, поскольку содержания меди в последних не демонстрируют какой-либо определенной закономерности.

Для кобальта, как и для марганца, никеля и ванадия, характерно последовательное увеличение содержания от фракции  $>0,01$  мм к фракции  $<0,001$  мм во всех типах пород.

Таблица 25

Средние содержания элементов в различных типах пород

Порода и количество образцов	Фракция	Процент выхода фракций	Mn	Cr	V	Ni	Cu	Co	Ba	Sr	Bc	Zn	Zr	Ti
Глины аргиллитоподобные (4 образца)	$<0,001$	53	0,7	0,02	0,035	0,017	0,0025	0,002	0,03	0,035	0,0002	0,04	0,015	0,8
	$0,001-0,01$	30	0,2	0,015	0,021	0,012	0,003	0,0015	0,04	0,02	0,0002	0,02	0,021	0,8
	$>0,01$	17	2,4	0,008	0,015	0,003	0,0035	0,001	0,035	0,02	0,0002	0,015	0,023	0,6
Глины опоквидные и диатомитистые (7 образцов)	$<0,001$	17	0,1	0,016	0,03	0,006	0,003	0,002	0,014	0,032	0,00035	0,02	0,01	0,69
	$0,001-0,01$	53	0,04	0,009	0,025	0,003	0,002	0,0015	0,024	0,078	0,0003	0,02	0,01	0,68
	$>0,01$	30	0,02	0,08	0,020	0,002	0,004	0,001	0,035	0,035	0,0002	0,015	0,01	0,4
Песчаники мелкозернистые (4 образца)	$<0,001$	7	0,027	0,025	0,023	0,003	0,002	0,0001	0,03	0,03	0,0003	0,024	0,003	0,25
	$0,001-0,01$	27	0,02	0,01	0,006	0,00017	0,002	0,0005	0,03	0,02	0,00017	0,016	0,013	0,25
	$>0,01$	66	0,008	0,02	0,004	0,0015	0,0025	0,0001	0,02	0,02	0,00005	0,014	0,025	0,5

Резко отлично поведение бария. В песчаниках барий обогащает фракции  $<0,001$  и  $0,01-0,001$  мм. В диатомитистых и опоковидных глинах, напротив, наибольшее содержание приходится на фракцию  $>0,01$  мм. Фракция  $0,01-0,001$  мм в аргиллитоподобных глинах обогащена в большей степени барием, чем остальные фракции  $>0,01$  и  $<0,001$  мм. Повышенные количества бария в более грубых фракциях свидетельствуют о миграции последнего в обломочной форме. Изучая под микроскопом в иммерсионных препаратах легкие фракции размером  $0,05-0,1$  и  $0,1-0,25$  мм, действительно устанавливали довольно большое количество кислых полевых шпатов, являющихся носителями бария; в отдельных образцах содержание полевых шпатов достигает половины количества кварцевых зерен. Повышенный процент бария во фракции  $<0,001$  мм в песках свидетельствует также и о миграции бария в виде тонкой взвеси или даже в растворенной форме. Следовательно, барий мигрировал в двух формах — в виде обломков (основная форма миграции) и в растворенной форме (развита незначительно).

Распределение стронция довольно равномерное во всех фракциях с тенденцией накопления во фракции  $<0,001$  мм.

Распределение бериллия и цинка сходно с распределением марганца и кобальта. Содержания бериллия и цинка растут от более грубых ( $>0,01$  мм) фракций к более тонким ( $<0,001$  мм).

Для циркона характерна только обломочная форма миграции, поскольку максимумы его содержания падают во всех типах пород на фракции  $0,01$  мм.

Кривые распределения титана показывают две формы миграции последнего. С одной стороны, это перенос титана в виде обломков (большой максимум содержания во фракции  $>0,01$  мм в песчаниках), а с другой, — по-видимому, миграция в виде тонких взвесей (обогащение фракции  $0,001-0,01$  и  $<0,001$  мм).

Кривые распределения элементов объединяются в три группы.

Первую группу образуют элементы (Cu), у которых кривые распределения не показывают максимума ни в одной из фракций пород, т. е. элемент равномерно распределен; это отвечает миграциям в виде тонких взвесей и в растворах.

Во вторую группу входят элементы Mn, Fe,  $C_{орг}$ , Ni, Co, Zn, Be, частью Sr (взвеси и растворы), содержание которых показывает рост от более крупных к более тонким фракциям.

Третью группу слагают элементы Sr, Ba, Ti, P (для всех этих элементов, кроме Ti, характерны тонкие взвеси, растворы и обломки; для титана — тонкие взвеси и обломки), кривые распределения которых дают максимумы в области более крупных и более тонких фракций пород.

Как видим, большинство элементов — Mn,  $C_{орг}$ , Co, V, Ni, Zn и Be, — обладающих различными физико-химическими свойствами, имеют сходные кривые распределения. Такая согласованность кривых дает возможность говорить об упорядоченном типе распределения. Однако кривые, указывающие на сложные формы миграции, позволяют считать, что в эпоху, предшествующую марганцеобразованию и во время марганцеобразования на водосборных площадях породы не прошли полного цикла химического выветривания. Этому способствовало некоторое похолодание гумидного климата на рассматриваемой территории к нижнепалеоценовому времени (Страхов, 1960<sub>1,2</sub>) и вовлечение в осадочный процесс к началу кайнозоя слабо выветрелых метаморфических пород (Гурова, 1960).

По-видимому, приуроченность осадочных марганцевых месторождений Зауралья к зоне, характеризующейся относительно холодным гумидным климатом, не случайна и имеет большое генетическое значение. Известно, например, что к началу формирования Никопольского мар-

ганцового месторождения на Украине в нижнемайкопское время наступило похолодание, установленное на основании изучения спорово-пыльцевых спектров и комплексов фауны фораминифер (Селин, 1961, 1962). Вероятно поэтому в отложениях, вмещающих и замещающих рудные слои, также как и для нижнепалеоценовых отложений Восточного Зауралья (по данным Г. Ю. Бутузовой), устанавливается большой комплекс малоустойчивых аксессуариев. Похолодание на Кавказе к началу образования майкопских отложений, точнее хадумского горизонта, к которому приурочены Чиатурское и другие месторождения Грузинской ССР, отмечается и Б. П. Жижченко (Ульянов, 1954).

Вероятнее всего фактор похолодания сыграл значительную роль в формировании именно марганцовых месторождений, замедляя процесс выветривания материнских пород на водосборах, способствуя тем самым высвобождению растворимых соединений этого элемента и выносу его в повышенных количествах в бассейны седиментации.

## ЛИТЕРАТУРА

- Авалиани Г. А. Марганец. В кн.: Природные ресурсы Грузинской ССР, т. I. М., Изд-во АН СССР, 1958.
- Андрущенко П. Ф. Распределение фосфора в марганцевых рудах Полуночного месторождения.— Горный журнал, 1946, № 3.
- Андрущенко П. Ф. О фации марганцевых руд в Полуночном месторождении на Северном Урале.— Изв. АН СССР, серия геол., 1950, № 2.
- Андрущенко П. Ф. Минералогия марганцовых руд месторождения Полуночного.— Труды Ин-та геол. наук АН СССР, 1954, вып. 150, серия рудных м-ний (№ 16).
- Аносов Ф. Я., Гинзбург И. И. Очерки по геохимии марганца. О некоторых рассеянных элементах в Чиатурских марганцевых рудах и о проблеме генезиса этих руд.— Труды Ломоносовского ин-та АН СССР, 1938, вып. 9.
- Архангельский Н. И. Верхнемезозойско-нижнекайнозойская тектоника восточного склона Урала и Зауралья.— Труды Горно-геол. ин-та Уральск. фил. АН СССР, 1959, вып. 32.
- Архангельский Н. И. Роль тектоники в локализации осадочных месторождений мезозойского возраста на восточном склоне Урала. В кн.: Закономерности размещения месторождений в платформенных чехлах, ч. 2. Киев, Изд-во АН Укр. ССР, 1960.
- Асанов Ю. А. Осадочные месторождения марганцовых руд восточного склона Урала. В кн.: Геология и полезные ископаемые Урала, вып. 1. М.—Л., Госгеолиздат, 1947.
- Бетехтин А. Г. 1. Новые данные по геологии Полуночного месторождения марганца на Северном Урале.— Изв. АН СССР, серия геол., 1944, № 4.
- Бетехтин А. Г. 2. О генетических типах марганцовых месторождений.— Изв. АН СССР, серия геол., 1944, № 4.
- Бетехтин А. Г. Промышленные марганцевые руды СССР. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1946.
- Бродская Н. Г. Донные отложения и процессы осадкообразования в Аральском море.— Труды Ин-та геол. наук АН СССР, 1952, вып. 115, серия геол., (№ 57).
- Бутузова Г. Ю., Штеренберг Л. Е. О распределении рассеянных содержаний марганца, железа и фосфора в марганценосных отложениях Груз. ССР.— Докл. АН СССР, 1962, 142, № 6.
- Гинзбург И. И. Никеленосность и кобальтоносность марганцовых руд СССР.— Сов. геол., 1939, 9, № 4—5.
- Глаголева М. А. Формы миграции элементов в речных водах.— Докл. АН СССР, 1958, 121, № 6.
- Грязнов В. И. Никопольские манганокальциты — сложные системы изоморфных смесей — (MnCa)CO<sub>3</sub> — Минер. сб. Львов. геол. об-ва, 1955, № 9.
- Грязнов В. И. Минералогия Никопольских марганцовых руд в связи с ролью диagenеза в рудном минералообразовании. В кн.: Вопросы минералогии осадочных образований, кн. 3—4. Изд-во Львов. ун-та, 1956.
- Грязнов В. И. 1. Закономерности размещения марганцовых руд на территории Украинской ССР. В кн.: Закономерности размещения месторождений в платформенных чехлах. Киев, Изд-во АН Укр. ССР, 1960.
- Грязнов В. И. 2. Материалы к геохимии и промышленной оценке Больше-Токмацкого марганцевого месторождения.— Науч. зап. Днепропетров. ун-та, 1960, 59.
- Гурова Т. И. О некоторых особенностях соотношений устойчивых и неустойчивых аксессуариев мезо-кайнозоя Западно-Сибирской низменности.— Труды Сиб. науч. исслед. ин-та геол., геофиз. и минер. сырья, 1960, вып. 10.

- Еремеева А. И. Стратиграфия и фауна фораминифер палеогена восточного склона Урала. В кн.: Труды межведомственного совещания по разработке унифицированных стратиграфических схем Сибири. Л., Гостоптехиздат, 1957.
- Забелин В. А. К вопросу о кристаллическом строении кремнезема опалосодержащих пород Поволжья.— Докл. АН СССР, 1960, 135, № 6.
- Забелин В. А. Изучение кристаллической структуры кремнезема опалов и опалосодержащих пород.— Зап. Всес. минер. об-ва, 1962, 91, вып. 3.
- Загянский А. Л. О генетических особенностях марганцевых руд Полуночного месторождения.— Докл. АН СССР, 1943, 41, № 5.
- Казаринов В. П. Мезозойские и кайнозойские отложения Западной Сибири. М., Гостоптехиздат, 1958.
- Катченков С. М. О распределении химических элементов в глинах и глинистых минералах.— Труды Всес. науч.-исслед. геол. ин-та, 1961, вып. 174, сб. № 7.
- Малаховский Б. Ф. Геохимия и основные вопросы генезиса гипергенных керченских железных руд. В кн.: Вопросы минералогии осадочных образований, кн. 3—4. Львов, 1956.
- Молдаванцев Е. П. Месторождения марганца на Урале. В кн.: Труды конференции по генезису руд железа, марганца и алюминия. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1937.
- Пушкина З. В. К геохимии Усинского марганцевого месторождения.— Докл. АН СССР, 1960, 135, № 1.
- Рабинович С. Д., Еремеева А. И. Меловые и третичные отложения восточного склона Урала и Зауралья.— Труды Горно-геол. ин-та Уральск. фил. АН СССР, 1956, вып. 24. (Сб. по вопросам стратигр. № 3).
- Ренгартен В. П. 1. Марганценозные палеогеновые отложения Северного Урала.— Изв. АН СССР, серия геол., 1944, № 4.
- Ренгартен В. П. 2. Мезозойские и кайнозойские отложения Урала и связанное с ними стратегическое сырье.— Изв. АН СССР, серия геол., 1944, № 2.
- Ренгартен В. П. О молодых тектонических движениях на восточном склоне Урала. В кн.: Материалы по геоморфологии Урала. М., Госгеолиздат, 1948.
- Ренгартен В. П. Стратиграфия меловых и третичных отложений Восточного Приуралья.— Труды Ин-та геол. наук АН СССР, 1951, вып. 133, серия геол., (№ 54)
- Ренгартен Н. В. Цеолит из группы морденита в верхнемеловых и палеогеновых морских отложениях Восточного склона Урала.— Докл. АН СССР, 1945, 48, № 8.
- Ренгартен Н. В. Фосфориты из датских и палеоценовых отложений Восточного склона Урала.— Докл. АН СССР, 1948, 62, № 6.
- Ренгартен Н. В. Минералого-петрографическое исследование меловых и палеогеновых отложений Восточного склона Урала.— Труды Ин-та геол. наук АН СССР, 1950, вып. 117, серия геол. (№ 41).
- Ронов А. Б., Ермишкина А. И. Распределение марганца в осадочных породах.— Геохимия, 1959, № 3.
- Сапожников Д. Г. и др. Особенности распределения железа и марганца на Караджальском месторождении.— Геол. рудных м-ний, 1961, № 4.
- Селин Ю. И. К вопросу о возрасте и генезисе марганцевых руд приднепровского марганцеворудного бассейна.— Геол. сб. Львовск. геол. об-ва. 1961, № 7—8.
- Селин Ю. И. Олигоценовые отложения Больше-Токмакского марганцевого месторождения. Бюлл. МОИП, отдел геол., 1962, 37.
- Соболевская В. Н. О складчатом фундаменте Приуральской части Западно-Сибирской плиты.— Изв. АН СССР, серия геол., 1958, № 9.
- Соколова Е. А. Распределение марганца и фосфора в различных типах пород Усинской свиты (нижний кембрий Кузнецкого Ала-Тау).— Докл. АН СССР, 1960, 135, № 3.
- Страхов Н. М. Железородные фации и их аналоги в истории земли.— Труды Ин-та геол. наук АН СССР, 1947, вып. 73, серия геол., (№ 22).
- Страхов Н. М. Типы осадочного процесса и формации осадочных пород. Статьи 1 и 2.— Изв. АН СССР, серия геол., 1956, № 5, 8.
- Страхов Н. М. О фациальных соотношениях между рассеянными содержаниями элементов и их рудными накоплениями в отложениях гумидных зон.— Зап. Всес. минер. об-ва, 1957, 86, вып. 2.
- Страхов Н. М. 1. К теории гумидного осадкообразования.— Бюлл. МОИП, отд. геол., 1960, 35, вып. 3.
- Страхов Н. М. 2. Основы теории литогенеза. Т. I—II. М., Изд-во АН СССР, 1960.
- Страхов Н. М. и др. Образование осадков в современных водоемах. М., Изд-во АН СССР, 1954.
- Страхов Н. М., Залманзон Э. С., Глаголева М. А. Очерки геохимии верхнепалеозойских отложений гумидного типа.— Труды ГИН АН СССР, 1959, вып. 23.
- Страхов Н. М., Родионова К. Ф., Залманзон Э. С. К геохимии нефтеносных отложений (нижнефранские породы Второго Баку). В кн.: К геохимии и литологии палеозойских осадочных пород. М., Изд-во АН СССР, 1956. (Труды ГИН АН СССР, вып. 155, геол. серия, № 64).

- Тихомирова Е. С. Распределение железа, марганца и фосфора в нижнеолигоценых отложениях Мангышлака.— Докл. АН СССР, 1962, 143, № 3.
- Ульянов А. В. Геологическая история Западной Грузии в третичное время. М., Изд-во АН СССР, 1954.
- Формозова Л. Н. Геохимия оолитовых железных руд речного и дельтового генезиса.— Труды ГИН АН СССР, 1962, вып. 70.
- Шнюков Е. Ф., Науменко П. И. Марганцово-железные руды Керченского бассейна. Симферополь, Крымиздат, 1961.
- Штеренберг Л. Е. К вопросу о распределении марганца в осадочных породах.— Докл. АН СССР, 1960, 135, № 5.
- Штеренберг Л. Е. О некоторых деталях процесса осадочного рудообразования (на примере марганцевых руд Восточного Зауралья).— Докл. АН СССР, 1961, 138, № 5.
- Штеренберг Л. Е., Берхин С. И., Муравейская В. Г. К методу изучения карбонатных марганцовых руд.— Геология рудных месторождений, 1962, № 2.
- Штеренберг Л. Е., Карасева Г. И., Рычкова В. Б. К вопросу о роли диагенеза в образовании марганцевых руд.— Докл. АН СССР, 1962, 143, № 2.
- Щербина В. В. Поведение редких и рассеянных элементов в зоне гипергенеза.— Сов. геол., 1962, № 6.
- Юрк Ю. Б. и др. Минералогия железорудной формации Керченского бассейна. Симферополь, Крымиздат, 1960.
- Юркевич И. А. Фациально-геохимическая характеристика мезо-кайнозойских отложений Восточного Зауралья. М., Изд-во АН СССР, 1959.

И. М. ВАРЕНЦОВ

К ГЕОХИМИИ ОЛИГОЦЕНА  
ЮЖНО-УКРАИНСКОГО МАРГАНЦЕРУДНОГО БАСЕЙНА(о распределении Mn, Fe, P, CO<sub>2</sub> и C<sub>орг</sub>  
в харьковских отложениях)

## ВВЕДЕНИЕ

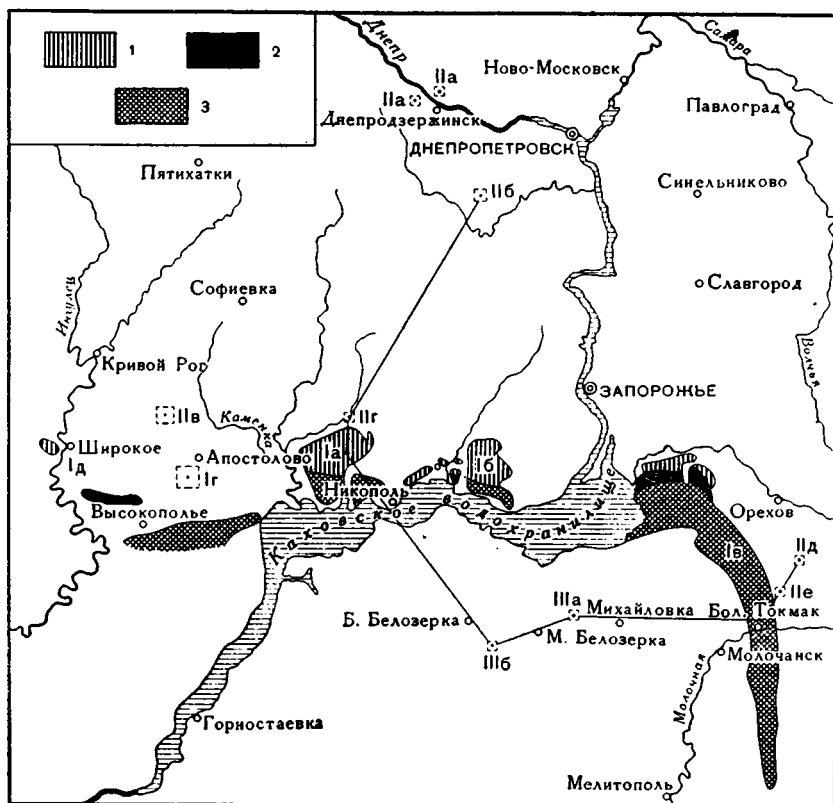
Крупнейший из известных в истории Земли Южно-Украинский марганцерудный бассейн (не менее 70% от общемировых континентальных запасов руд марганца) представляет некоторую часть обширного Южно-Европейского олигоценового бассейна. Последнему, как известно, также подчинены такие сравнительно крупные месторождения марганцевых руд как Чиатурское, Мангышлакское, Лабинское, залежи марганцевых руд Причерноморских районов Болгарии (район Варна и другие), некоторые марганцерудные проявления в ряде стран Средиземноморья.

Понятно, что границы Южно-Украинского марганцерудного бассейна проводятся в известной мере условно. К нему принадлежит, прежде всего, сравнительно широкая полоса марганцевых руд (до 25 км), подчиненных харьковским песчано-глинистым отложениям, развитым вдоль южного склона Украинского кристаллического щита и западного склона Азовского кристаллического массива<sup>1</sup> (фиг. 1). Марганцевые руды, перемежаясь с песчано-глинистыми породами, образуют рудный пласт, мощность которого меняется от 0 до 4,5 м (в среднем — 2,5—3,5 м). По естественному выклиниванию рудного пласта проводятся границы *зоны месторождений*. К этой зоне относятся Никопольское, Больше-Токмакское и Ингулецкое месторождения, а также отдельные марганцерудные проявления, являющиеся реликтами некогда единой полосы развития марганцевых руд, сохранившихся от неогеновых и четвертичных эрозий. Северную границу данного бассейна можно, вероятно, проводить через те возвышенные (водораздельные) участки южного склона Украинского кристаллического щита, где широко развиты преимущественно континентальные харьковские осадки (примерно к северу от широты городов Софиевки и Пятихатки, к востоку и северо-востоку от г. Орехов).

Между условными — северной и восточной границами бассейна и северной и восточной границами зоны месторождений — располагается

<sup>1</sup> Многими авторами (Атлас палеогеографических карт УССР, 1960; Тектоническая карта УССР, 1959) Азовский кристаллический массив рассматривается как юго-восточная часть Украинского кристаллического щита. В дальнейшем изложении нами принято такое широкое толкование этой крупной докембрийской структуры.

зона ближнего выклинивания. За пределами южного и западного контуров рудного пласта по направлению к Причерноморской впадине располагается зона дальнего выклинивания. Южная и западная границы этой зоны, а следовательно, и рассматриваемого



Фиг. 1. Схематическая карта Южно-Украинского марганцерудного бассейна (индексами показаны районы отбора каменного материала).

Зона месторождений: *Ia* — Никопольское (западная часть); *Ib* — Никопольское (восточная часть), включая участки: Максимо-Тимошевский, Закаменский, Новоселовский, Николаевский, Коминтерн-Марьевский, Грушевско-Басанский; *Iв* — Больше-Токмакское; *Iг* — район рудопоявлений Апостолово — Шолохово; *Id* — Ингулецкое и близ расположенные рудопоявления.

Зона ближнего выклинивания: *IIa* — район Днепродзержинска; *IIб* — район в 30 км юго-западнее Днепропетровска; *IIв* — район в 15–20 км северо-западнее Апостолово; *IIг* — бассейн среднего течения р. Соленой; *IIд* — район в 25 км северо-восточнее г. Большой Токмак; *IIе* — район в 15 км северо-восточнее г. Большой Токмак.

Зона дальнего выклинивания: *IIIa* — район северной окранны с. Малая Белозерка; *IIIб* — район южной окранны Белозерской магнитной аномалии.

*1* — подзона окисных марганцевых руд; *2* — подзона смешанных (карбонатно-окисных) марганцевых руд; *3* — подзона карбонатных марганцевых руд. Тонкой линией показано направление профилей распределения содержаний, абсолютных масс марганца, мощностей рудного пласта и его стратиграфических эквивалентов

марганцерудного бассейна условно проводится в северной части Причерноморской впадины, где харьковские отложения характеризуются кларковыми (либо ниже) содержаниями марганца и ассоциирующими с ним элементами. Западная граница Южно-Украинского марганцерудного бассейна приблизительно проходит по меридиану несколько западнее Кривого Рога, восточная — примерно к востоку от г. Орехов.



В этой работе предпринята попытка рассмотреть основные черты поведения Mn, Fe, P, CO<sub>2</sub> и C<sub>орг</sub> в олигоценовых отложениях (харьковская свита) Южно-Украинского бассейна, в нижней части которых локализируются грандиозные количества рудных концентраций марганца. Основное внимание уделено геохимической характеристике подрудных, рудовмещающих и надрудных харьковских отложений и их стратиграфических эквивалентов, но намеренно не рассматриваются сами рудные накопления.

Таким образом, в работе поставлены вопросы: что представляет собой геохимический фон Южно-Украинского марганцерудного бассейна, в определенной зоне которого накапливались огромнейшие количества марганцерудных осадков? Как и на сколько резко локализируются рудные концентрации марганца на этом геохимическом фоне? Каков характер связи процессов кларкового и рудного распределения марганца и ассоциирующихся с ним компонентов? Эти проблемы обсуждаются последнее время в геохимической литературе (Страхов, 1957, 1960; Ронов и Ермишкина, 1959; Штеренберг, 1960; Варенцов, 1961) и разными авторами защищаются различные точки зрения.

Можно надеяться, что приводимые данные по геохимии рудовмещающих отложений этого крупнейшего марганцерудного бассейна смогут, по-видимому, способствовать решению поставленных вопросов.

### КРАТКАЯ ГЕОЛОГО-ЛИТОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ХАРЬКОВСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ

Харьковские отложения (нижний и средний олигоцен), развитые в пределах Южно-Украинского марганцерудного бассейна, представлены главным образом песчано-глинистыми породами, мощность и состав которых определяются рельефом докембрийского кристаллического фундамента. В большинстве случаев харьковские отложения этой территории залегают с разрывом на подстилающих породах от отложений киевской свиты (верхний эоцен) до гранитов, гнейсов и кристаллических сланцев фундамента.

В северных частях *зоны ближнего выклинивания* (фиг. 1, IIa) харьковские отложения представлены преимущественно песками зеленовато-серыми, ортокварцитовыми, нередко глауконитовыми (содержание зерен глауконита иногда достигает 25—50%), с заметным содержанием углистого вещества и отдельными линзами бурых углей, характерны спиккулы губок; мощность — 3—9 м.

Южнее (фиг. 1, IIб) в разрезе рассматриваемых отложений заметную роль играют темно-серые углистые глины с редкими линзами бурых углей, при общем преобладании ортокварцитовых песчаников содержащих глауконит. Их общая мощность 7—15 м.

В южной части *зоны ближнего выклинивания*, близ северного контура рудного пласта Никопольского месторождения, состав и мощность харьковских отложений заметно изменяются. В среднем течении р. Соленой в разрезе появляются первые признаки марганцевого оруденения. Подрудные отложения представлены глинами светло-зелеными, монтмориллонитовыми, местами интенсивно цеолитизированными, нередко песчанистыми, в нижней части углистыми. Их мощность около 3—4 м. Отложения, эквивалентные рудоносным, сложены песчанистыми глинами светло-зелеными, с редкими пиролузитово-псиломелановыми стяжениями. Мощность примерно 1,5—2,0 м. Надрудные породы представлены глинами зеленовато-серыми с голубоватым оттенком, с нечастыми прослоями светлых ортокварцитовых песков. В северном направлении эти мелкие стяжения гидроокислов марганца исчезают, к югу они, уве-

личиваясь по величине и обогащенности марганцем, переходят в зону месторождений, образуя рудный пласт.

Рассмотренные соотношения зон месторождения и ближнего выклинивания наблюдаются к востоку от восточного контура Больше-Токмакского месторождения (фиг. 1, Пд, Пе). Но в отличие от зоны ближнего выклинивания Никопольского месторождения в разрезе харьковских отложений этих районов преобладают глины с заметной примесью глауконита, и сравнительно подчиненную роль играют песчаники и алевролиты.

В пределах *зоны месторождений* харьковские отложения отчетливо подразделяются на три части.

Подрудные отложения обыкновенно с размывом залегают на нижележащих породах от гранито-гнейсов и сланцев кристаллического фундамента до глин и мергелей киевской свиты. Среди рассматриваемых отложений преобладают зеленовато-серые ортокварцитовые песчаники, содержащие до 60% глауконита, оливково-серые алевролиты и зеленовато-серые, палевые глины, сложенные минералами из группы монтмориллонита, глауконитом, цеолитами и кварцем. В некоторых участках Никопольского и Больше-Токмакского месторождений встречаются белесоватые опоковидные породы; в одних случаях это интенсивно цеолитизированные глины (Богдановский и Новоселовский участки Никопольского месторождения), в других — алевролиты и глины, переполненные спикулами губок, рассеянными выделениями опала и кремнисто-карбонатного вещества (северные участки Больше-Токмакского месторождения). Мощность подрудных отложений от 0 до 25--30 м, обыкновенно 0,5—3 м.

Рудоносные отложения залегают нередко с размывом на нижележащих породах, вплоть до кристаллического фундамента. По направлению к Причерноморской впадине в них можно выделить три подзоны: а) окисных руд, б) смешанных руд, в) карбонатных руд. Чаще всего рудоносные отложения представлены зеленовато-серыми ортокварцитовыми песками, алевролитами и глинами зеленовато-серыми, палевыми, в которых заключены конкреции, крупные желваки и линзовидные землистые выделения пиrolюзитовых, псиломелановых руд (подзона окисных руд), либо крупные кавернозные желваки, конкреции и линзовидные пласты мангано-кальцитовых, кальцево-родохрозитовых руд (в подзоне карбонатных руд). Для подзоны смешанных руд характерны карбонатно-манганитовые руды и их окисленные разновидности.

Вопрос о происхождении окисных и карбонатно-окисных марганцевых руд — в настоящее время дискуссионный. А. Г. Бетехтин (1946), В. И. Грязнов (1960<sub>1</sub>) и Ю. И. Селин (Грязнов, Селин, 1959) считают, что окисные марганцевые руды — первичные образования окислительных обстановок седиментации и диагенеза. В частности, В. И. Грязнов и Ю. И. Селин следующим образом аргументируют это положение: «Граница полосы рудоотложения, прилегающая к кристаллическому массиву, неровная. Она вдаётся языками в сторону массива в тех местах, где в рельефе были понижения, затопленные морем. В таких мелководных заливах образовались окисные руды марганца. Этому способствовали: а) достаточная аэрация при седиментации на мелководье, б) сохранение окислительных условий при диагенезе осадка вследствие незначительного содержания органического вещества и усиления подвижности вод в заливе после рудоотложения (определяется наличием слоя грубого песчаного материала в кровле пласта), в) развитие зоны окисления в период осушения территории в нижнем миоцене, г) влияние современных окислительных процессов в долинах рек.

В более удаленной от берега полосе олигоценового моря соединения марганца при диагенезе осадка попадали в восстановительные

условия, что в конечном итоге приводило к формированию карбонатных марганцевых руд. Окислительное действие атмосферы здесь сказывалось меньше, так как руды прикрыты мощной толщей вышележащих пород» (Грязнов, Селин, 1959, стр. 53).

Однако в те же годы Ю. И. Селин (1959, 1961) придерживается и противоположной точки зрения. «Рассматривая всю продуктивную толщу как единое целое, мы приходим к выводу о том, что окисные руды северной и северо-восточной части района образовались путем окисления карбонатных, поэтому их следует называть окисленными. Против отнесения их к первично-окисным в соответствии с известной схемой А. Г. Бетехтина о зональном изменении прибрежно-морских марганцеворудных фаций свидетельствуют следующие факты:

а) рудное вещество и надрудные глины в момент осаждения и на ранних стадиях диагенеза представляли собой ил. Согласно разработанной Н. М. Страховым теории диагенеза, восстановительный этап минералообразования в иле начинается на глубине не больше 0,2—0,4 м; а образование конкреций и литификация — на глубине не меньше 4 м.

Существование окислительных условий в иле на глубине свыше 0,4 м невозможно, следовательно, задолго до начала литификации марганец в нем мог существовать только в закисной форме;

б) принимая окисные руды за более прибрежную фацию, обычно ссылаются на большую загрязненность их кварцем и наличие в нижней части надрудных глин непосредственно на контакте с рудой грубого кварца. В нашем районе грубый кварц в кровле руды присутствует в прибрежной части рудной залежи повсеместно, независимо от типа залегающей ниже руды, а максимальное его содержание наблюдается в карбонатных рудах южной части района.

Следовательно, нет оснований для утверждения, будто окисленные руды образовались в более прибрежных условиях, чем соответствующая часть полосы распространенных карбонатных руд;

в) наличие в непосредственной кровле пласта окисленных руд только яблочно-зеленых глин, позволяющее проводить нижнюю границу зоны окисления ниже его подошвы;

г) строгая приуроченность площадей распространения окисных и карбонатных руд к разным гипсометрическим уровням залегания их подошвы. При залегании подошвы пласта выше абсолютной отметки — 2 м он представлен окисленной рудой. Ниже этой абсолютной отметки распространены только карбонатные руды;

д) характер переходной зоны между окисленными и карбонатными рудами, где при двухчленном строении рудного пласта окисленные руды всегда слагают его верхнюю часть, а карбонатные — нижнюю;

е) большое сходство структур и текстур окисленных и карбонатных руд;

ж) установленные В. И. Грязновым при минералогическом изучении переходной зоны в смешанных рудах отчетливые проявления замещения карбонатов окисными соединениями марганца;

з) чрезвычайно высокое содержание в окисленных рудах окиси кальция (2—13%) и фосфора (0,20—1,72%)» (Селин, 1961, стр. 216).

Следует отметить, что приведенная выше статья Ю. И. Селина, опубликованная в 1961 г., представляет в сущности перевод с украинского языка статьи, опубликованной в 1959 г. Таким образом, в 1959 г. Селин, в соавторстве с Грязновым высказывал точку зрения о первичном происхождении окисных марганцевых руд, и в том же году была опубликована его статья, в которой он, не опровергая отмеченной точки зрения, излагал примерно те же материалы для обоснования противоположных взглядов — о вторичном, окисленном, происхождении «окисных» марганцевых руд.

Вопрос о происхождении окисных руд остается открытым. Для определенного его решения предстоит проведение минералого-геохимических исследований марганцевых руд и вмещающих пород, весьма тщательный анализ геологических данных. Существование окисленных марганцевых руд, образовавшихся вследствие окисления карбонатных разностей — очевидно. Но явления гипергенного окисления, связанные с деятельностью пластовых вод и с поверхностным выветриванием в течение постолigoценовых континентальных перерывов, вряд ли следует отождествлять с возможностью первичного образования окисных марганцевых руд в окислительных обстановках седиментации и диагенеза. Окисные руды, развитые в виде субширотной полосы от р. Ингулец до среднего течения р. Конки, представляют наиболее мелководные осадки по сравнению с карбонатно-окисными и карбонатными марганцевыми рудами, залегающими, как на это указывал и Ю. И. Селин (1959, 1961), ниже абсолютной отметки — 2 м.

Образования окисных марганцевых руд широко известны в озерах, морях, океанах и, следовательно, не следует оспаривать теоретическую возможность формирования первично-окисных руд в Южно-Украинском олигоценовом марганцерудном бассейне. Несомненно, что процессы окисления в известной мере изменили не только родохрозитовые и манганитовые руды, но и типично окисные руды (гидратация приролюзита, замещение его псиломеланом и др.). Выяснение относительной роли этих окислительных процессов — дело предстоящих исследований. В этой работе мы принимаем в общем виде точку зрения о первичном происхождении большинства окисных руд, поскольку известные факты подтверждают ее.

Состав междурудных песчаников и глин в известной мере связан с характером рудного вещества. Например, примечательно заметное развитие окислов железа в песках и глинах, заключающих линзы и конкреции приролюзито-псиломеланового состава, а под микроскопом отчетливо видна желто-бурая окраска глауконита и отсутствие в этих глинах в подавляющем большинстве случаев пирита. Карбонатные руды, напротив, характеризуются тесной ассоциацией с изумрудно-зеленым глауконитом, нередко широко рассеянным в рудной карбонатной массе, пиритом и марказитом. Соотношения рудного вещества с нерудными породами весьма непостоянны и колеблются соответственно от 1:10 до 15:10. Мощность рудоносных отложений меняется от нескольких сантиметров до 4,5 м, составляя в среднем 2,5—3 м.

Надрудные отложения зоны месторождений имеют отчетливую нижнюю границу с рудоносными породами, которая обыкновенно выражена либо каймой гидроокисных выделений железа вдоль этого контакта (подзона окисных руд), либо заметно обогащена глауконитом (подзона карбонатных руд). Эти отложения представлены зеленовато-серыми глинами с характерным яблочным, иногда голубоватым оттенком, массивными, неслоистыми, пластичными, сложенными главным образом минералами из группы монтмориллонита, тонкодисперсным глауконитом, с примесью тонких зерен кварца. Нередко на участках поднятия фундамента вместо глин присутствуют светлые ортокварцитовые песчаники. Мощность надрудных отложений весьма непостоянна, от нескольких сантиметров до 25 м. В ряде участков эти породы глубоко эродированы, либо полностью уничтожены во время предполтавского (предверхнеолигоценый — нижнесарматский) или предкараганского континентального перерыва.

В пределах зоны *дальнего выклинивания* харьковские отложения в большинстве случаев с отчетливо выраженным несогласием залегают на различных горизонтах подстилающих пород. Нередко в их основании располагается базальная пачка глауконитовых ортокварцитовых песков

мощностью 1,5—25 м, в нижней части гравийных, выше постепенно переходящих в алевролиты.

Макроскопические признаки рудоносных отложений в разрезе не проявляются. Однако, как будет показано ниже, в результате детального химического опробования этих пород и изучения шлифов, разрез харьковских отложений может быть подразделен на стратиграфические эквиваленты подрудных, рудоносных и надрудных отложений зоны месторождений. Здесь можно лишь отметить, что в пределах зоны дальнего выклинивания харьковские отложения представлены преимущественно зеленовато-серыми глинами, сложенными минералами из группы монтмориллонита, с заметной примесью глауконита, микроствяжениями пирита и марказита. В этих породах нередко наблюдаются фосфатизированные кости рыб, обломки пеллеципод, гастропод, фораминифер.

В верхней половине разреза заметную роль играют алевролиты, тонкие пески, среди которых нередко встречается мелкий растительный детрит, иногда замещенный марказитом. Мощность харьковских отложений увеличивается по направлению к центральным частям Причерноморской впадины. Например, если в центральной части Больше-Токмакского месторождения мощность харьковских отложений составляет примерно 50 м, то за пределами его, приблизительно в 35 км к западу от г. Большой Токмак (скв. 5), она возрастает до 63,5 м, в пределах северной части Причерноморской впадины (скв. 186) достигает 112 м, а в центральных ее частях — 300—500 м. При этом следует учесть, что часть верхнехарьковских отложений уничтожена более поздними трансгрессиями.

Таким образом, по направлению к Причерноморской впадине от возвышенных водораздельных участков Украинского кристаллического щита хорошо прослеживается синхронная толща ниже- и среднеолигоценовых осадков, закономерно изменяющихся по составу и мощности в отчетливо отражающую фаціальную обстановку ее накопления.

Украинский кристаллический щит, на южном склоне которого находится основная часть рассматриваемого марганцерудного бассейна, оформился как крупный положительный выступ суши еще в протерозойской эре на границе ташковского и горбашевского времени (Бондарчук, Каптаренко-Черноусова и др., 1960). С тех пор в течение известной части докембрия вплоть до начала нижнекаменноугольной (средневизейской) трансгрессии ( $C_1^{v-f}$ ), Украинский кристаллический щит представлял обширный континентальный регион, на котором интенсивно развивались коры выветривания.

После относительно слабой средневизейской трансгрессии в истории интересующей нас части Украинского щита вновь наступил период длительного континентального режима, существенное изменение которого происходит лишь в начале кайнозойской эры. В раннем и среднем эоцене (каневский и бучакский века) развивается интенсивная морская трансгрессия, которая заходит на склоны Украинского кристаллического щита. Незатопленной остается лишь сравнительно небольшая площадь его водораздельной части, разделяющая Причерноморскую и Днепровско-Донецкую впадины. В условиях гумидного климата в пониженных участках суши происходит формирование латеритных кор выветривания, сопровождаемое накоплением бокситов. В озерах и болотах в это же время аккумулируются торфяники, преобразующиеся впоследствии в бурые угли.

В позднеэоценовое время (киевский век) происходит дальнейшее наступление моря. Причерноморская и Днепровско-Донецкая впадины, соединяющиеся через широкие проливы в южной части Украинского щита, были связаны с мировым океаном. Некогда обширная территория суши Украинского кристаллического щита существует в это время

в виде относительно небольших островов. Нахождение в киевских отложениях остатков антракотериев, крокодилов и иных остатков фауны, а также вечнозеленой флоры свидетельствует о том, что климат этого времени был близок к тропическому.

После относительно небольшой позднеэоценовой регрессии, в начале олигоценового века на территории Украинского кристаллического щита вновь наступает трансгрессия (харьковская). Сравнительно со средне- и верхнеэоценовыми трансгрессиями, когда накапливались преимущественно тонкозернистые, глинисто-карбонатые осадки, харьковская трансгрессия сопровождалась довольно интенсивными накоплениями глинисто-терригенного материала. На относительно приподнятых участках Украинского кристаллического щита происходит отложение континентально-морских угленосно-терригенных осадков, в составе которых заметная роль принадлежит глаукониту и весьма зрелому по степеням выветрелости ортокварцитовому терригенному материалу. На относительно погруженных склонах Украинского щита в обстановке лагунного мелководья в кульминационный период трансгрессии накапливались грандиозные количества марганцерудных осадков. Во вторую половину харьковского времени (после отложения марганцерудных осадков) постепенно наступает регрессия моря, заканчивающаяся в конце олигоцена континентальным режимом для большей части рассматриваемой территории.

На основании изучения растительных остатков из харьковских отложений, климат в олигоцене был холоднее по сравнению с климатом эоцена.

## **МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ФОРМЫ ЖЕЛЕЗА**

### **Вопросы интерпретации данных химического анализа форм железа**

Методика изучения аутигенно-минералогических форм железа и их значение в познании фациально-геохимической специфики осадка, породы были разработаны Н. М. Страховым и Э. С. Залманзон (1955). Впоследствии изучение форм железа широко проводилось многими авторами (Бродская и Мартова, 1957; Редлих, 1958; Страхов, Залманзон, Глаголева, 1959; Страхов, 1960) на примере отложений современных и древних водоемов различного типа.

Считая, что без изучения минералогических форм железа крайне трудно объяснить особенности поведения этого элемента и его ассоциаций с другими элементами в харьковских отложениях Южно-Украинского марганцерудного бассейна, мы провели такое исследование главнейших типов пород основных разрезов бассейна. Интерпретация данных химического анализа проводилась с учетом микроскопического изучения шлифов и рентгенометрического, термического и химического исследований отдельных фракций этих пород. Под микроскопом обычно отчетливо наблюдаются структурные соотношения минералов железа, по которым можно оценить относительное влияние процессов диагенеза и эпигенеза.

Таким образом, минералогический контроль позволяет нам представить данные химического анализа в виде реально существующих минералогических форм или, учитывая характер воздействия каких-либо из сравнительно поздних процессов (некоторых стадий эпигенеза или гипергенеза), иначе интерпретировать результаты химического анализа. Например, если вследствие гипергенного окисления выделения пирита в породе обрамлены гидрогетитовыми, лимонитовыми корочками и в шлифе не обнаружено сульфатов, а химическим анализом в той же породе

установлено присутствие  $\text{SO}_3$ , то всю валовую серу можно с большой вероятностью связать с эквивалентным количеством железа и таким образом определить изначальное содержание пиритного железа.

В результате химического анализа в нашем распоряжении имеются данные следующих прямых определений (Залманзон, 1957):

$\text{Fe}_{\text{вал}}$  — валовое содержание железа в породе;

$\text{Fe}_{\text{HCl}}^{2+}$  — содержание закисного железа в вытяжке 2%-ной  $\text{HCl}$  при 5-минутном кипячении в токе  $\text{CO}_2$ ;

$\text{Fe}_{\text{общHCl}}$  — общее содержание железа в 2%-ной солянокислой вытяжке при 5-минутном кипячении;

$\text{Fe}_{\text{общ}}^{2+}$  — общее содержание закисного железа, порода разлагается в присутствии плавиковой и серной кислоты в токе углекислоты;

$\text{S}$  — общее содержание серы;

$\text{SO}_3$  — содержание сульфатной серы.

После сравнительно несложных расчетов (Страхов и Залманзон, 1955; Залманзон, 1957) из данных прямых определений получаем химическую характеристику форм железа:

$\text{Fe}_{\text{пир}}^{2+}$  — содержание пиритного железа определяется пересчетом на сульфидную серу, эквивалентного количества валового железа;

$\text{Fe}_{\text{HCl}}^{2+}$  — содержание закисного железа, растворимого в 2%-ной  $\text{HCl}$  при 5-пятиминутном кипячении;

$\text{Fe}_{\text{нрHCl}}^{2+}$  — содержание закисного железа, нерастворимого в 2%-ной  $\text{HCl}$  при 5-минутном кипячении. Вычисляется как разность  $\text{Fe}_{\text{нрHCl}}^{2+} = \text{Fe}_{\text{общ}}^{2+} - \text{Fe}_{\text{HCl}}^{2+}$ ;

$\text{Fe}_{\text{HCl}}^{3+}$  — содержание окисного железа, растворимого в 2%-ной  $\text{HCl}$  при 5-минутном кипячении. Определяется как разность  $\text{Fe}_{\text{HCl}}^{3+} = \text{Fe}_{\text{общHCl}} - \text{Fe}_{\text{HCl}}^{2+}$ ;

$\text{Fe}_{\text{нрHCl}}^{3+}$  — содержание окисного железа, нерастворимого в 2%-ной  $\text{HCl}$  при 5-минутном кипячении. Определяется как разность  $\text{Fe}_{\text{нрHCl}}^{3+} = \text{Fe}_{\text{вал}} - (\text{Fe}_{\text{пир}} + \text{Fe}_{\text{общ}}^{2+} + \text{Fe}_{\text{HCl}}^{3+})$

Согласно данным Н. М. Страхова и Э. С. Залманзон (Страхов, 1960; Страхов, Залманзон, 1955) данные химических определений форм железа интерпретируются следующим образом:

$\text{Fe}_{\text{вал}} = \text{Fe}_{\text{пир}}^{2+} + \text{Fe}_{\text{карб}}^{2+} + \text{Fe}_{\text{сил}}^{2+} + \text{Fe}_{\text{окис}}^{3+} + \text{Fe}_{\text{обл}}$ , где  $\text{Fe}_{\text{вал}}$  и  $\text{Fe}_{\text{пир}}^{2+}$  — определены выше;

$\text{Fe}_{\text{карб}}^{2+}$  и  $\text{Fe}_{\text{сил}}^{2+}$  — закисное железо, связанное в карбонат и силикат (глауконит, лептохлорит), соответствует  $\text{Fe}_{\text{HCl}}^{2+}$ ;

$\text{Fe}_{\text{окис}}^{3+}$  — окисное железо, находящееся в форме гидроокислов (гидрогётита и др.), соответствует  $\text{Fe}_{\text{HCl}}^{3+}$ ;

$\text{Fe}_{\text{обл}}$  — содержание железа, входящего в состав терригенных силикатных минералов, нерастворимых в слабой соляной кислоте.

Как уже отмечалось, изучавшиеся нами харьковские отложения (если исключить руды марганца) Южно-Украинского марганцевого бассейна представляют сравнительно несложным комплексом пород. Среди них преобладают ортокварцитовые песчаники и алевролиты с переменным содержанием глауконита, глины преимущественно монтмориллонитового состава, обычно глауконитсодержащие, участками цеолитизированные. Углистые пески и глины широко развиты в сравнительно возвышенных частях Украинского кристаллического щита, которые представляли в олигоцене прибрежно-континентальные участки. Встречаются также кремнистые глины, спонголитовые, опоковые песчаники, опоки и отмеченные выше породы с кремнистыми, иногда фосфатными биоморфными остатками.

Среди минералов железа, встречающихся в наших породах, наиболее широко распространен глауконит. Можно сказать, не допуская при этом грубой ошибки, что глауконит является постоянным аутиген-

ным компонентом харьковских пород рассматриваемой территории. В некоторых обогащенных этим минералом песчаниках его содержание составляет до 70—80% породы, в других — сравнительно обедненных им породах — он присутствует в виде примеси до 5—7%. Содержание глауконита заметно отражается и на величине валовых содержаний железа, например, если среднее содержание железа в харьковских отложениях рассматриваемого бассейна для песчаников — 3,25%, алевролитов — 3,88%, глин — 4,00%, то в существенно глауконитовых песчаниках и алевролитах содержание  $Fe_{\text{вал}}$  нередко составляет 12,22—14,08%, достигая иногда 21,25% (см. табл. 18, глауконитовая глина, обр. 3345). Если принять, что глауконит характеризуется содержаниями валового железа примерно от 4,85 до 26,18%, причем на долю закисного железа соответственно приходится от 12,7 до 25,5%, то нетрудно представить относительную роль этого минерала в балансе форм железа для харьковских отложений. По данным Н. В. Костылевой (1959), марганцово-железистый глауконит из подрудных глинистых песков Никопольского месторождения характеризуется содержаниями  $Fe_2O_3$  — 20,12%;  $FeO$  — 0,93%; или  $Fe_{\text{вал}}$  — 14,78%, из них на долю  $Fe^{2+}$  приходится всего лишь 4,97% (от валового). Разумеется, приведенные цифры нельзя прямо использовать для количественной оценки той части железа, которая связана в глаукониты, так как последние испытывают заметные колебания в составе в зависимости от фациальной обстановки его образования и от характера эпигенетических преобразований. Однако эти же цифры позволяют с известной определенностью интерпретировать результаты химического анализа по формам железа, учитывая при этом и данные изучения шлифов тех же пород.

В харьковских отложениях Южно-Украинского марганцового бассейна глинистое вещество является весьма существенным, а для глинистых и алевритовых пород — доминирующим компонентом. Оно представлено в большинстве случаев минералами из группы монтмориллонита, чаще всего собственно монтмориллонитом либо его железосодержащими разновидностями. В заметно подчиненных количествах в пелитовой фракции ( $<0,01$  мм) и в собственно глинистой, коллоидной, фракции ( $<0,001$  мм) отмечается глауконит и терригенный каолинит. Иногда глинистое вещество замещается цеолитовыми минералами из группы гейландита (собственно гейландит, морденит), которые концентрируются во фракции 0,01—0,001 мм. Содержание валового железа во фракции (0,01—0,001 мм) колеблется от 1,24 до 7,27%, причем из этого количества  $Fe^{2+}$  составляет соответственно от 0 до 0,65% или от 0 до 8,9% от валового.

В коллоидной фракции ( $<0,001$  мм) содержание валового железа от 3,07 до 8,01%, в отдельных случаях до 13%, при этом содержание закисного железа составляет 0,22—0,44%, или соответственно 7,16—5,49% от валового.

Если учесть, что содержание пелитозой и коллоидной фракций в песчаниках и алевролитах колеблется в довольно широких пределах (от нескольких процентов до 30—35%), а в глинистых алевролитах и тем более в глинах — это главный порообразующий компонент, то роль глинистого вещества в балансе форм железа — очевидна.

Пирит и марказит встречаются в подавляющем большинстве харьковских пород (разумеется, если последние не подверглись гипергенному окислению). Эти минералы обыкновенно присутствуют в виде тонко рассеянных в породе кубических кристаллов, либо пентагондодекаэдров, либо неправильноокруглых микроагрегатных выделений, замещающих растительные остатки, или рассеянных мельчайших микростяжений. По приблизительным подсчетам зерен и выделений пирита и марказита в шлифах они составляют от десятых долей процента до



Содержания тяжелых минералов во фракциях 0,25—0,1 мм и 0,1—0,01 мм из

Номер образца	2552		2553		2563		2564		2568		2576		
	0,25—0,1	0,10—0,01	0,25—0,10	0,10—0,01	0,25—0,10	0,10—0,01	0,25—0,10	0,10—0,01	0,25—0,10	0,10—0,01	0,25—0,10	0,10—0,01	
Фракция, мм													
Содержание, %	фракции в породе	5,10	64,0	1,25	16,70	39,90	7,60	5,85	11,35	0,35	26,35	0,40	47,10
	тяжелых минералов во фракции	0,98	0,50	4,00	0,50	3,00	5,92	4,27	1,31	Следы	1,00	Следы	1,00
	тяжелых минералов от породы	0,05	0,32	0,05	0,08	1,20	0,45	0,25	0,15	»	0,26	»	0,47
Общее процентное содержание тяжелых минералов из фракции 0,25—0,01 мм от породы	0,37		0,13		1,65		0,40		0,26		0,47		

2—5%. Количество сульфидных соединений неизменно контролируется содержаниями органического углерода. Нередко кристаллики пирита присутствуют в виде включений в округлых выделениях и зернах глауконита.

Окислы и гидроокислы железа в большинстве случаев мало характерны для неизменных гипергенными процессами харьковских пород. Обычно лимонит, гидрогётит и многочисленные гидратированные разновидности гематита представляют собой продукты окисления пирита, глауконита, глинистого вещества или встречаются в виде неправильных по форме натечных образований. Наиболее часто гидроокисные соединения железа встречаются в пределах месторождения, главным образом в подзонах окисных и смешанных марганцовых руд. В ряде случаев можно с известной вероятностью допустить возможность первичного характера этих окислов, полагая, что в течение всех стадий формирования осадок находится в окислительных условиях. Так, совместное нахождение зеленовато-оливкового глауконита и глинистого вещества буроватого цвета, пигментированного тонкораспыленным лимонитом и неправильными пятнистыми выделениями гидрогётита, может быть свидетельством окислительных условий формирования осадка, породы. Возможность равновесного сосуществования этих фаз теоретически показана в работах Хьюбера (1960), Гаррелса (1961), Краускопфа (Krauskopf 1957).

Терригенные зерна силикатов, в составе которых заметную роль играет железо, как известно попадают в тяжелую фракцию (удельный вес >2,7—2,8). Многочисленными работами по анализу распределения тяжелых минералов в гранулометрическом спектре показано, что подавляющая часть (не менее 75—85%) этих минералов приходится на фракцию с размерным интервалом частиц от 0,25 до 0,01 мм, в некоторых случаях до 0,05 мм (Батулин, 1947; Рухин, 1947; Логвиненко, 1951; Страхов, 1954).

Выше уже отмечалось, что харьковские отложения, если рассматривать их терригенные компоненты, представлены, как правило, ортокварцитовыми разностями, т. е. обломочная часть этих пород состоит на 90—95% из зерен кварца. Неправильно остроугольные, угловатые очертания этих слабо окатанных частиц позволяют считать, что они были принесены, по-видимому, не испытав при этом переотложений, из близ

## харьковских песчаников, алевролитов и глин Южно-Украинского марганцерудного бассейна

2577		2581		1181		2299		2369		2376		2412		2413	
0,25—0,10	0,10—0,01	0,25—0,10	0,10—0,01	0,25—0,10	0,10—0,01	0,25—0,10	0,10—0,01	0,25—0,10	0,10—0,01	0,25—0,10	0,10—0,01	0,25—0,10	0,10—0,01	0,25—0,10	0,10—0,01
0,15	13,60	62,20	37,20	24,40	34,40	0,65	77,70	38,45	21,40	3,35	18,50	0,50	70,80	2,25	38,00
Сле- ды	0,73	Сле- ды	0,5	1,00	1,00	Сле- ды	0,5	0,5	1,00	Сле- ды	Сле- ды	Сле- ды	Сле- ды	2,22	1,00
Сле- ды	0,10	Сле- ды	0,14	0,24	0,34	»	0,39	0,19	0,21	Сле- ды	»	Сле- ды	»	0,05	0,38
0,10		0,19		0,58		0,39		0,40		Сле- ды		Сле- ды		0,43	

расположенных участков коры выветривания, развитой по докембрийским кристаллическим породам Украинского щита.

В табл. 1 показано содержание тяжелых минералов в этих двух наиболее представительных фракциях харьковских пород, которое изменяется от следов до 0,58%, в одном случае до 1,65%; причем, большинство их значений приближается к средней величине—0,33% (от всей породы). Не рассматривая состава тяжелых минералов (что выходит за рамки этой работы), отметим лишь, что среди них наиболее обычны эпидот, гранат, циркон, турмалин, сфен, биотит, магнетит, ильменит, рутил, роговая обманка.

Чтобы оценить относительную роль обломочных минералов в балансе форм железа, допустим, что вся тяжелая фракция представлена магнетитом или роговой обманкой. Допущение, разумеется, мало вероятное, но тем не менее показательное. Содержание валового железа в магнетите—72,40%, в обычной железистой роговой обманке—23,02%. Следовательно, если содержание магнетита или роговой обманки составляет 0,3—0,6%, то в этом случае содержание обломочного железа соответственно составит 0,22—0,44% или 0,07—0,14% от всей породы. Как уже говорилось, такое допущение мало вероятно, так как в тяжелой фракции магнетит и роговая обманка встречаются в виде единичных зерен, а преобладают такие устойчивые минералы, как эпидот, гранат, циркон, турмалин, сфен.

Таким образом, на долю обломочного железа в общем балансе форм железа приходится крайне незначительная величина (очевидно, меньше 0,01%), которой можно пренебречь.

Карбонатные соединения железа (сидерит, брейнерит, манганосидерит и др.) мало характерны для харьковских отложений. Известно, что присутствие этих минералов определяется либо под микроскопом, либо рентгенометрически, а количество—соответствующим пересчетом карбонатного (с определением железа и марганца) анализа на нормативные углекислые соли.

Обычно (Страхов и Залманзон, 1955; Страхов, 1960) карбонаты железа присутствуют в заметных количествах в тех породах, которые характеризуются повышенными содержаниями  $\text{CO}_2$ . Для харьковских пород среднее содержание  $\text{CO}_2$  весьма невелико (песчаники—0,53%; алевролиты—0,10%; глины—0,45%). Поэтому можно с известной

вероятностью считать, что в этих породах имеющиеся количества  $\text{CO}_2$  должны быть в первую очередь связаны с ионами  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$  или  $\text{Mn}^{++}$ , так как формирование этих карбонатных солей происходит при более высоких значениях Eh, чем  $\text{FeCO}_3$  и, следовательно, представляет собой менее энергоемкий процесс. Железо при тех же условиях может быть, по всей вероятности, связано в гидросиликатный минерал типа глауконита. Но в районах, пограничных с Причерноморской впадиной (район сел Большая и Малая Белозерка), содержание  $\text{CO}_2$  в некоторых алевролитах и глинах возрастает до 1,44—4%. В шлифах этих пород отчетливо наблюдаются тонко рассеянные микростяжения сидерита, ассоциирующие с кристалликами и агрегатными выделениями пирита.

После краткого рассмотрения характерных для харьковских отложений минералов железа, очевидно, уместно вновь возвратиться к вопросу о том, как следует интерпретировать такие химические характеристики, как  $\text{Fe}_{\text{пир}}^{2+}$ ,  $\text{Fe}_{\text{HCl}}^{2+}$ ,  $\text{Fe}_{\text{HCl}}^{3+}$  и  $\text{Fe}_{\text{HCl}}^{3+}$ .

Железо пиритное ( $\text{Fe}_{\text{пир}}^{2+}$ ) с наибольшей определенностью и, по-видимому, точностью эквивалентно, реально существующему в породе количеству дисульфида железа. Это соответствие также наблюдается и для рассматриваемых харьковских отложений, в которых пирит и марказит широко развиты. Сравнительно редко и в весьма незначительных количествах отмечаются выделения барита и не встречено моносulfидных соединений типа пирротина, мельниковита.

Закисное железо из слабой солянокислой вытяжки ( $\text{Fe}_{\text{HCl}}^{2+}$ ) согласно общей схеме аутигенных минералогических форм железа (Страхов и Залманзон, 1955; Страхов, 1960), соответствует железу, связанному в карбонатные и лептохлоритовые минералы. В харьковских породах рассматриваемой территории упомянутые минералы мало характерны. Глаукониты и железистые разности монтмориллонита являются главнейшими, в ряде случаев преобладающими компонентами.

Как уже отмечалось, содержание закисного железа в глауконитах сравнительно невелико — от 0,62 до 6,68%, что составляет соответственно от 12,7 до 25,5% от содержания валового железа в этих минералах. Наибольшая часть этих количеств закисного железа растворяется в слабой соляной кислоте. Однако некоторая часть закисного железа из решетки глауконита не переходит в солянокислую вытяжку. На неоднородность глауконита по отношению к его растворению в кислотах обращали внимание П. П. Пилипенко (1935) и А. В. Казаков (1957), которые рассматривали его как «...своеобразный симбиоз двух минералов» или «закономерную двухфазную систему коллоидального характера, состоящую из кремнегеля (типа опала) и зеленого пигмента кремнегеля, собственно глауконита, представляющего собой алюмоферрисиликат К, Mg, FeO» (Казаков, 1957, стр. 95). Однако в редакторской сноске Д. П. Сердюченко совершенно справедливо сказано о несостоятельности такого взгляда с кристаллохимической точки зрения. «Представления П. П. Пилипенко содержат ошибку, вытекающую в значительной степени из того, что при работах с кислотами этот ученый не принял во внимание разную степень устойчивости в слюдоподобной решетке глауконита октаэдрических — сильно железистых и легко разлагаемых групп и тетраэдрических — кремнекислородных трудно разлагаемых групп» (Казаков, 1957, стр. 95).

В работе Э. С. Залманзон, Н. В. Захаровой и Е. С. Шишовой (1955) показано, что в глауконитовом песке (Егорьевское месторождение, Подмосковье) с общим содержанием  $\text{FeO} = 2,60\%$  (разложение плавиковой кислотой) в слабую солянокислую вытяжку (5:100) переходит 2,15%  $\text{FeO}$  или 82,69% от общего содержания закисного железа.

В отношении глинистого вещества, принадлежащего к группе монтмориллонита, точнее железосодержащим его разностям, отмечается примерно та же ситуация, что и для глауконита, т. е. большая часть закисного железа переходит в слабую солянокислую вытяжку из октаэдрических позиций и межслоевых структурных участков.

Закисное железо, не растворимое в слабой соляной кислоте ( $\text{Fe}_{\text{нрНСl}}^{2+}$ ), частично присутствует в решетке глауконита и монтмориллонита. Некоторая, весьма незначительная его часть, вероятно, входит в состав колломорфных выделений гидроокислов железа, образующих псевдоморфозы по пириту, глаукониту и окисленному глинистому веществу.

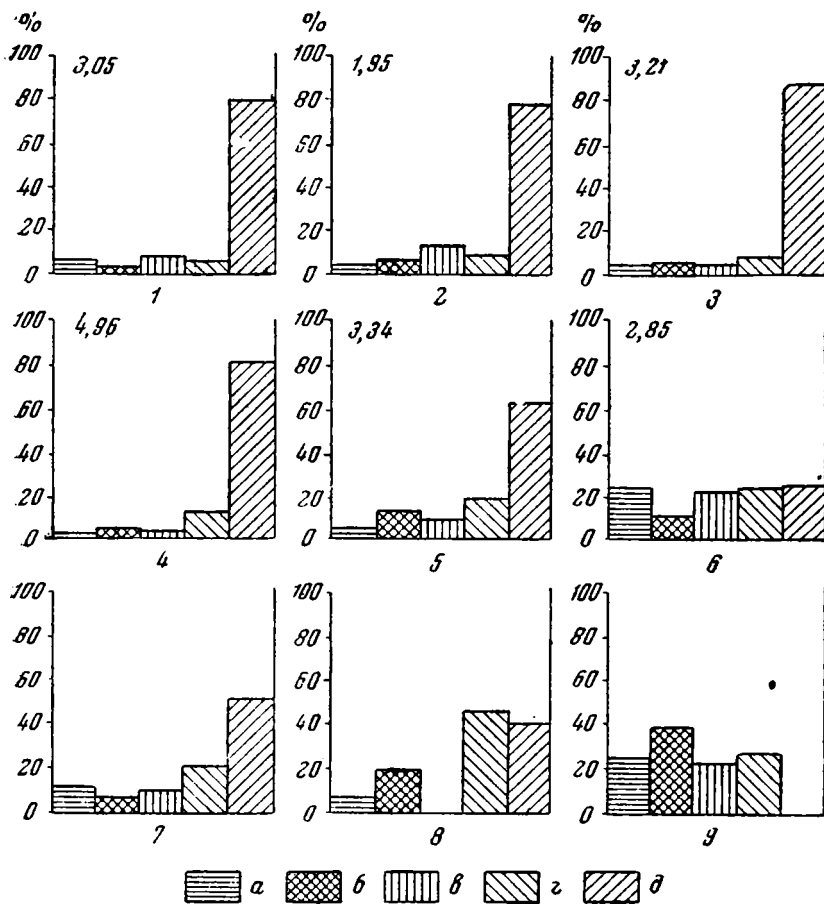
Окисное железо из слабой солянокислой вытяжки ( $\text{Fe}_{\text{НСl}}^{3+}$ ) харьковских пород минералогически связано главным образом в глаукониты и монтмориллониты. В этих минералах окисное железо может находиться, подобно алюминию замещая его во всех положениях, в октаэдрической сетке и в сравнительно незначительных количествах в тетраэдрической. В указанной выше работе Э. С. Залманзон, Н. В. Захаровой и Е. С. Шишовой (1955) даны следующие содержания  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  из глауконитового егорьевского песка: 6,49% (солянокислая вытяжка 5:100 при 5-минутном кипячении); 17,45% (вытяжка 10% соляной кислоты при получасовом кипячении). Иными словами, в слабую солянокислую вытяжку переходит максимум 37,19% от общего содержания  $\text{Fe}^{3+}$ . Кроме того, в эту же вытяжку переходит некоторая сравнительно незначительная часть  $\text{Fe}^{3+}$  из гидроокисных соединений типа лимонита, гидротетита и гётита.

Окисное железо, не растворимое в слабой соляной кислоте ( $\text{Fe}_{\text{нрНСl}}^{3+}$ ), как явствует из предыдущего, присутствует в рассматриваемых породах преимущественно в составе глауконитов и глинистого вещества.

В некоторых породах (в частности, рудовмещающие породы окисной и смешанной рудных подзон) встречаются заметные количества гидроокисных минералов железа, которые в очень малой степени растворимы в слабой соляной кислоте.

Таким образом, в харьковских отложениях Южно-Украинского марганцеводного бассейна баланс форм железа определяется, в сущности, пиритом, глауконитом и глинистым веществом монтмориллонитового состава. В связи с известным разбросом распределения  $\text{Fe}_{\text{НСl}}^{2+}$ ,  $\text{Fe}_{\text{нрНСl}}^{2+}$ ,  $\text{Fe}_{\text{НСl}}^{3+}$  и  $\text{Fe}_{\text{нрНСl}}^{3+}$  в глауконитах и железосодержащих монтмориллонитах и непостоянных соотношениях этих минералов в породах вряд ли целесообразно заменять эти химические характеристики минералогическими формами железа. Более правильным было бы интерпретировать эти характеристики с учетом данных минералогического исследования тех же типов пород или конкретных образцов. Несмотря на некоторую неточность, такая интерпретация отражает реально существующие минералы железа и соотношения между ними.

В связи с непостоянными соотношениями  $\text{Fe}_{\text{НСl}}^{2+}$ ,  $\text{Fe}_{\text{нрНСl}}^{2+}$ ,  $\text{Fe}_{\text{НСl}}^{3+}$  и  $\text{Fe}_{\text{нрНСl}}^{3+}$ , которые обусловлены изменениями количества и состава глауконита и монтмориллонита в рассматриваемом бассейне, оказалось весьма затруднительным использовать формы железа, подсчитанные в процентах от реакционноспособного железа. Последнее, по данным Н. М. Страхова (1960), представляет сумму  $\text{Fe}_{\text{пир}}^{2+}$ ,  $\text{Fe}_{\text{НСl}}^{2+}$  и  $\text{Fe}_{\text{НСl}}^{3+}$ . Поэтому, в отличие от Н. М. Страхова (1960, стр. 486), который писал, что «при обработке аналитического материала в дальнейшем мы будем пользоваться величинами различных форм железа не только в процентах от породы, но главным образом от реакционноспособного железа, ибо это помогает нагляднее выявить связь форм железа с влияющими на них факторами», в нашей работе используются лишь формы железа, подсчитанные от породы и от валового железа.



Фиг. 2. Гистограммы распределения форм железа в процентах от содержания валового железа ( $Fe_{\text{вал}}$ ), для различных типов харьковских пород Южно-Украинского марганцеворудного бассейна (зона месторождений; см. табл. 2 в тексте, стр. 88—89)

*a* — железо пиритное ( $FeS_2$ ), *b* — закисное железо из слабой солянокислой вытяжки ( $Fe_{\text{HCl}}^{2+}$ ); *v* — закисное железо, не растворимое в слабой соляной кислоте ( $Fe_{\text{HCl}}^{2+}$ ); *z* — окисное железо из слабой солянокислой вытяжки ( $Fe_{\text{HCl}}^{3+}$ ); *d* — окисное железо, не растворимое в слабой соляной кислоте ( $Fe_{\text{HCl}}^{3+}$ )

Пояснения к графикам: 1 — глина зеленовато-серая, тонкая, с редкими зернами глауконита, пирита.  $S_{\text{орг}} = 0,47\%$ ,  $CO_2 = 0,18\%$ . Никопольское месторождение, Богдановский участок, скв. 1001, гл. 65,56—62,5 м, обр. 2302. Залегает на 1,5 м выше пласта карбонатно-марганцевой руды; 2 — песок зеленовато-серый, ортокварцевый, глауконитовый, с глинистым цементом.  $S_{\text{орг}} = 0,21$ ;  $CO_2 = 0,56$ . Никопольское месторождение, Сулицкий участок, скв. 112, гл. 43,2—43,0 м, обр. 2058. Залегает в основании пласта карбонатной марганцевой руды; 3 — глина дымчато-серая, тонкая, однородная, с редкими зернами глауконита.  $S_{\text{орг}} = 0,23\%$ ;  $CO_2 = 0,18\%$ . Никопольское месторождение, Сулицкий участок, скв. 112, гл. 38,10—39,0 м, обр. 2061. Залегает в 2 м над пластом карбонатной марганцевой руды; 4 — глина зеленоватая с желтым оттенком, тонкая, однородная. Встречаются выделения гидрогетита по пириту, глаукониту и основной массе породы.  $S_{\text{орг}} = 0,23$ ;  $CO_2 = 0,18$ . Никопольское месторождение, Сулицкий участок, скв. 112, гл. 36,3—35,0 м, обр. 2063. Залегает на 5,5 м выше пласта карбонатной марганцевой руды; 5 — глина темно-серая с голубоватым оттенком, с малой примесью кварцевых алевритовых частиц и редкими микростяжениями глауконита.  $S_{\text{орг}} = 0,77\%$ ;  $CO_2 = 0,12\%$ . Никопольское месторождение, Сулицкий участок, скв. 116, гл. 41, 80—41,50 м, обр. 2034. Залегает непосредственно над пластом карбонатной марганцевой руды; 6 — алеврит серый, глинистый. Кварцевые алевритовые зерна составляют около 75% породы. Глинистое вещество интенсивно цеолитизировано. Диагенетические выделения глауконита составляют 7—10%. Никопольское месторождение, Грушевско-Басанский участок, скв. 283, гл. 94,0—83,9 м, обр. 2446. Залегает непо-

## Формы железа в харьковских отложениях

Несмотря на то, что харьковские отложения Южно-Украинского марганцерудного бассейна характеризуются относительно постоянным комплексом железосодержащих минералов, количественные соотношения между последними заметно варьируют в зависимости от фациальной принадлежности отложений. Понятно, что подобные изменения находят свое отражение в распределении форм железа.

В пределах зоны месторождений отчетливо выделяются три подзоны, последовательно сменяющие одна другую по мере понижения с севера на юг абсолютных отметок кристаллического ложа от подзоны окисных руд через подзону смешанных (карбонатно-окисных) руд к подзоне карбонатных марганцовых руд.

Для песчано-глинистых пород подзоны собственно карбонатных руд, залегающих на относительно большой глубине (например, 83,9 — 80,1 м на Грушевско-Басанском участке) и не затронутых окислением, характерно довольно существенное развитие закисных форм железа и сравнительно небольшая роль окисного железа (фиг. 2, б — 8; табл. 2). Содержание  $Fe_{\text{пир}}^{2+}$  изменяется в этом случае от 0,10 до 0,50% (либо от 3,0 до 21,4% от  $Fe_{\text{вал}}$ ), причем максимум приходится на алевролиты и песчаники. Окисные формы железа заметно преобладают в глинистых породах (фиг. 2, 7, 8; табл. 2) и относительно подчинены в алевролитах. Как уже упоминалось выше, в составе самого глинистого вещества (железосодержащий монтмориллонит и тонкодисперсный глауконит) существенно преобладает окисное железо. Для нерудных харьковских отложений, распространенных в пределах подзоны карбонатно-окисных руд и пограничных с ней участков подзоны карбонатных руд, залегающих на относительно небольших глубинах и испытывавших в некоторых случаях воздействие грунтовых вод, отмечаются иные соотношения форм железа (фиг. 2, 1 — 5; табл. 2). Для этих пород характерно существенное преобладание  $Fe_{\text{нрс}}^{3+}$  — от 1,5 до 4,02% (либо 61,3 — 85,7% от  $Fe_{\text{вал}}$ ). Роль пиритного железа незначительна — от 0,02 до 0,13% (либо 1,5 — 4,3% от  $Fe_{\text{вал}}$ ). Примечательно, что в глауконитсодержащих породах наблюдается некоторое увеличение содержания  $Fe_{\text{нрс}}^{2+}$  от 0,06 до — 0,05% (или 2,0 — 2,6% от  $Fe_{\text{вал}}$ ),  $Fe_{\text{нрс}}^{2+}$  — 0,21 — 0,26% (или 8,5 — 10,8% от  $Fe_{\text{вал}}$ ).

Кроме того, как видно из фиг. 2, 1 — 5, тип породы, точнее, содержание в ней кластических компонентов мало сказывается на характере распределения форм железа. В песчаниках и глинах имеют место довольно близкие, почти подобные, соотношения рассматриваемых форм железа. Это происходит потому, что содержание пиритного железа, являющегося аутигенной составляющей, формирующейся в диагенезе и потому контролирующейся, в основном, содержанием исходного  $S_{\text{орг}}$ , пористостью, проницаемостью осадка и концентрацией  $SO_4^{2-}$  в наддонной воде, в этих породах весьма невелико.

---

средственно под пластом карбонатной марганцовой руды; 7 — глина темная, зеленовато-серая, с гнездами глауконитового ярко-зеленого песка. Глауконитовые выделения составляют около 30%. Участками порода окислена. Никопольское месторождение, Грушевско-Басанский участок, скв. 283, гл. 80,1 — 79,5 м, обр. 2456. Залегает непосредственно над пластом карбонатной марганцовой руды; 8 — глина зеленовато-серая с примесью кварцевых алевритовых частиц (~5%) и редкими глауконитовыми зернами, характерны кристаллики, пятнистые выделения пирита, марказита. Никопольское месторождение, Грушевско-Басанский участок, скв. 283, гл. 79,5 — 75,2 м, обр. 2457. Залегает над пластом карбонатной марганцовой руды (см. обр. 2456); 9 — песчаная опока, темно-серая. Основная масса сложена опалом (60%) со спикулами и фосфатными биоморфными остатками, присутствуют корродированные зерна кварца (30—35%), выделения глауконита и пирита.  $S_{\text{орг}} - 0,61\%$ ;  $CO_2 - 6,58\%$ . Никопольское месторождение. Грушевско-Басанский участок, скв. 1234, гл.

73,9 — 72,2 м, обр. 2414. Залегает под пластом карбонатной марганцовой руды

Распределение форм железа в харьковских отложениях Южно-Украинского марганцевудного бассейна  
(в %)

Номер образца	Краткая литологическая характеристика и место взятия образца	Характер пересчета содержаний	Fe <sub>вал</sub>	S	SO <sub>2</sub>	Fe <sup>2+</sup> <sub>гип</sub>	Fe <sup>2+</sup> <sub>HCl</sub>	Fe <sup>2+</sup> <sub>HrHCl</sub>	Fe <sup>3+</sup> <sub>HCl</sub>	Fe <sup>3+</sup> <sub>HrHCl</sub>	C <sub>орг</sub>	CO <sub>2</sub>
			100,0	—	—	100,0	—	100,0	—	100,0		
2302	Глина зеленовато-серая, тонкая, с редкими зернами глауконита. Никопольское месторождение, Богдановский участок, скв. 1001, гл. 65,5—62,5 м. Надрудные отложения	от породы от Fe <sub>вал</sub>	3,02 100,0	0,15 —	— —	0,13 4,3	0,06 2,0	0,26 8,5	0,20 6,6	2,40 78,6	— —	— —
2058	Песок зеленовато-серый, глауконит с глинистым цементом. Никопольское месторождение, Сулицкий участок, скв. 112, гл. 43,2—43,0 м. Подрудные отложения	от породы от Fe <sub>вал</sub>	1,95 100,0	0,03 —	— —	0,02 1,5	0,05 2,6	0,21 10,8	0,17 8,7	1,50 76,4	0,21 —	0,56 —
2061	Глина дымчато-серая, с редкими зернами глауконита. Никопольское месторождение, Сулицкий участок, скв. 112, гл. 39,1—39,0 м. Надрудные отложения	от породы от Fe <sub>вал</sub>	3,21 100,0	0,03 —	— —	0,03 0,9	0,11 3,4	0,10 3,1	0,22 6,9	2,75 85,7	0,23 —	0,18 —
2063	Глина зеленовато-серая с желтым оттенком. Никопольское месторождение, Сулицкий участок, скв. 112, гл. 36,3—35,0 м. Надрудные отложения	от породы от Fe <sub>вал</sub>	4,94 100,0	0,04 —	— —	0,04 0,8	0,11 2,2	0,08 1,6	0,69 14,0	4,02 81,6	0,23 —	0,18 —
2034	Глина темно-серая с голубоватым оттенком. Никопольское месторождение, Сулицкий участок, скв. 116, гл. 41,8—41,5 м. Надрудные отложения	от породы от Fe <sub>вал</sub>	3,34 100,0	0,12 —	Нет —	0,10 3,0	0,37 10,9	0,23 6,9	0,60 17,9	2,04 61,3	0,77 —	0,12 —
2446	Алеврит серый, глинистый. Никопольское месторождение, Грушевско-Басанский участок, скв. 283, гл. 94,0—83,9 м. Подрудные отложения	от породы от Fe <sub>вал</sub>	2,85 100,0	0,70 —	0,31 —	0,50 21,4	0,28 9,8	0,61 21,4	0,67 23,6	0,79 23,8	— —	— —
2456	Глина зеленовато-серая. Никопольское месторождение, Грушевско-Басанский участок, скв. 283, гл. 80,1—79,5 м. Надрудные отложения	от породы от Fe <sub>вал</sub>	5,61 100,0	0,68 —	0,77 —	0,32 10,5	0,38 6,8	0,58 10,3	1,19 21,2	3,15 51,2	— —	— —
2457	Глина зеленовато-серая. Никопольское месторождение, Грушевско-Басанский участок, скв. 283, гл. 79,5—75,2 м. Надрудные отложения	от породы от Fe <sub>вал</sub>	3,49 100,0	0,12 —	Нет —	0,10 3,0	0,33 9,5	Нет »	1,70 48,6	1,36 38,9	— —	— —
2414	Песчанистая опока темно-серая. Никопольское месторождение, Грушевско-Басанский участок, скв. 1234, гл. 73,20—72,00 м. Подрудные отложения	от породы от Fe <sub>вал</sub>	1,28 100,0	0,37 —	0,31 —	0,22 24,1	0,49 38,1	0,14 10,7	0,34 26,5	0,09 Нет	0,61 —	6,58 —

Номер образца	Краткая литологическая характеристика и место взятия образца	Характер пересчета содержаний	Fe <sub>вал</sub>	S	SO <sub>2</sub>	Fe <sup>2+</sup> <sub>пир</sub>	Fe <sup>2+</sup> <sub>HCl</sub>	Fe <sup>2+</sup> <sub>нрHCl</sub>	Fe <sup>3+</sup> <sub>HCl</sub>	Fe <sup>3+</sup> <sub>нрHCl</sub>	C <sub>орг</sub>	OC <sub>2</sub>
2033а	Фракция <0,001 мм из темно-серой глины. Никопольское месторождение, Сулицкий участок, скв. 95, гл. 37,0—35,5 м. Подрудные отложения	от породы от Fe <sub>вал</sub>	5,58 100,0	1,00 —	2,57 —	0,87 15,6	0,32 5,7	0,33 5,9	1,87 33,6	2,19 39,2	0,60 —	0,09 —
2023	Фракция 0,01—0,001 мм из образца 2023а темно-серых глин. Никопольское месторождение, Сулицкий участок, скв. 95, гл. 37,0—35,5 м. Подрудные отложения	от породы от Fe <sub>вал</sub>	3,27 100,0	0,55 —	0,86 —	0,48 14,7	0,34 10,1	0,01 0,3	0,87 26,7	1,57 48,2	1,37 —	Нет —
2034	Фракция 0,01—0,001 мм из зеленовато-серой глины. Никопольское месторождение, Сулицкий участок, скв. 116, гл. 41,8—41,5 м. Подрудные отложения	от породы от Fe <sub>вал</sub>	3,07 100,0	0,07 —	— —	0,06 1,9	0,12 3,9	0,18 5,9	0,34 11,1	2,37 77,2	0,17 —	0,18 —
2209	Фракция 0,01—0,001 мм из песка глауконитового, глинистого. Никопольское месторождение, Александровский участок, скв. 1072, гл. 24,3—22,8 м. Подрудные отложения	от породы от Fe <sub>вал</sub>	1,29 100,0	0,04 —	— —	0,03 2,3	0,22 17,0	0,10 7,7	0,23 17,8	0,71 55,2	— —	— —
2033	Фракция 0,01—0,001 мм из межрудной глины. Никопольское месторождение, Сулицкий участок, скв. 116, гл. 42,5—41,8 м	от породы от Fe <sub>вал</sub>	3,54 100,0	0,03 —	— —	0,02 0,6	0,06 1,7	0,11 3,1	0,53 15,0	2,82 79,6	— —	— —
1153	Фракция 0,01—0,001 мм из желто-серой глины. Никопольское месторождение, северо-западная часть, шахта 20. Надрудные отложения	от породы от Fe <sub>вал</sub>	4,66 100,0	0,04 —	— —	0,04 0,8	Нет »	Нет »	1,23 26,4	3,39 72,8	— —	— —
1145	Фракция 0,01—0,001 мм из зеленовато-серой глины. Никопольское месторождение, северо-западная часть, шахта 20. Подрудные отложения	от породы от Fe <sub>вал</sub>	1,76 100,0	Нет —	— —	Нет »	0,11 6,3	Нет »	0,28 15,9	1,37 77,8	0,30 —	Нет —
1148	Фракция 0,01—0,001 мм из желто-серой глины. Никопольское месторождение, северо-западная часть, шахта 20. Межрудный прослой	от породы от Fe <sub>вал</sub>	1,24 100,0	Нет —	— —	» »	Нет »	» »	0,11 8,9	1,13 91,1	Нет —	0,52 —



Таким образом, баланс форм железа определяется глинистым веществом и глауконитом, что, естественно, приводит к резкому преобладанию окисных форм железа, даже если породы не подвергались гипергенному окислению.

Для выяснения значения обломочной части пород и ее влияния на характер соотношений форм железа было проведено определение последних в глинистых и коллоидных фракциях. Так как подавляющая масса тонкорассеянного глауконита, пирита, глинистого вещества и аутигенных глинистых минералов концентрируется во фракции 0,01—0,001 мм, то на нее было обращено относительно большее внимание.

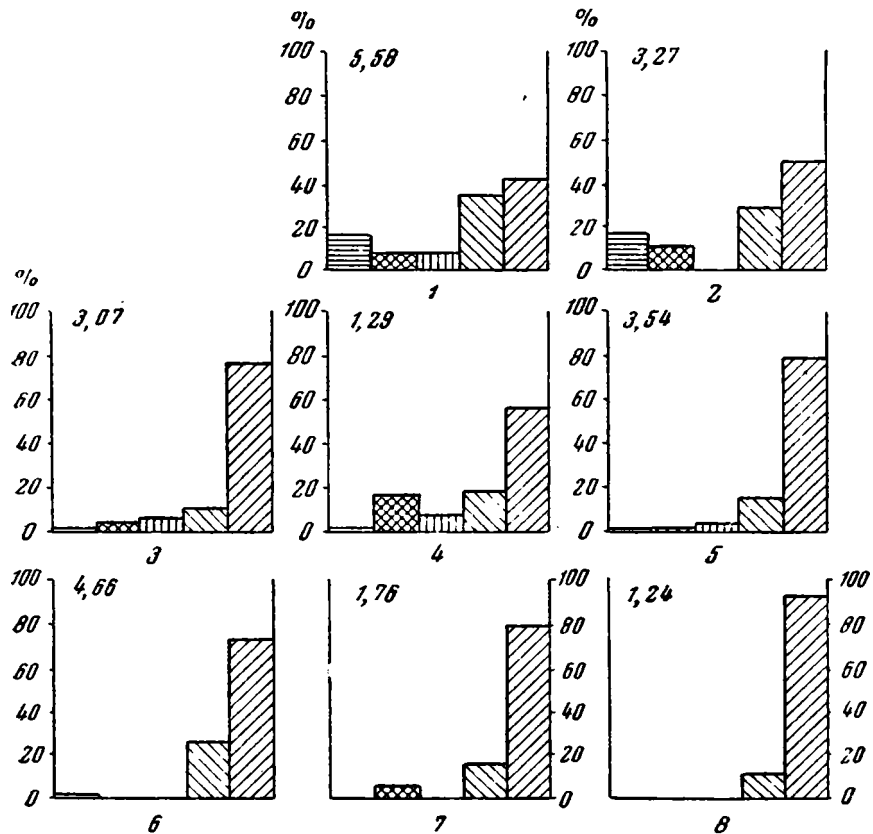
В пределах подзоны собственно карбонатных руд распределение форм железа в коллоидной и глинистой фракциях носит довольно близкий характер несмотря на существенно различное содержание в них валового железа (для фракции  $< 0,001$  мм  $Fe_{\text{вал}} = 5,58\%$ ; для фракции 0,01—0,001 мм  $Fe_{\text{вал}} = 3,27\%$ ). В обеих фракциях примечательна роль пиритного железа: соответственно 0,87 или 15,6% от  $Fe_{\text{вал}}$ ; 0,48 или 14,7% от  $Fe_{\text{вал}}$  (фиг. 3, 1,2; табл. 2, обр. 2023а, 2023).

При сравнении особенностей распределения железа в нерудных породах подзон окисных и смешанных, а также северных участков подзоны карбонатных руд и во фракциях 0,01—0,001 мм из этих же пород (фиг. 2,3; табл. 2) обращает внимание крайне малая, почти ничтожная роль пиритного железа и существенное преобладание окисных форм железа. В тех случаях, когда встречаются породы с заметным содержанием глауконита (фиг. 3,4; табл. 2, обр. 2209), это обстоятельство отмечается сравнительно повышенным содержанием  $Fe_{\text{НСI}}^{2+}$  (0,22 или 17,0% от  $Fe_{\text{вал}}$ ).

На участках, где развиты окисные руды марганца (фиг. 3, 6—8; табл. 2, обр. 1153, 1145, 1148), в глинистой фракции вмещающих пород резко доминируют две формы железа:  $Fe_{\text{НСI}}^{3+}$  и  $Fe_{\text{пирНСI}}^{3+}$ . Иными словами, баланс форм железа в этих случаях определяется составом глинистого вещества. Последнее, в свою очередь, может быть иногда в некоторой степени окислено, что лишь усугубляет и без того достаточно очевидное преобладание окисного железа.

Таким образом, распределение форм железа в харьковских породах зоны месторождений отличается прежде всего тем, что главная роль приходится здесь на долю трехвалентного железа, не растворимого в слабой соляной кислоте; за ним в количественном отношении следуют  $Fe_{\text{НСI}}^{2+}$ ,  $Fe_{\text{НСI}}^{2+}$ ,  $Fe_{\text{пирНСI}}^{2+}$ , суммарное содержание которых редко превышает 30—35% от  $Fe_{\text{вал}}$ . Роль железа пиритного для большей части зоны месторождения невелика, обычно  $< 0,13\%$  (или 4,3% от  $Fe_{\text{вал}}$ ). Лишь в пределах окраинных, относительно погруженных участков подзоны карбонатных марганцевых руд закисные формы железа приобретают ощутимое значение (не менее 30%  $Fe_{\text{вал}}$ ), причем на долю  $Fe_{\text{пир}}$  приходится от 0,10 до 0,50% (или 3,0 до 21,4% от  $Fe_{\text{вал}}$ ). Приведенные данные свидетельствуют в первую очередь о том, что образование аутигенных железосодержащих минералов в зоне месторождений не имеет относительно большого развития. Главным железистым аутигенным минералом этой зоны является глауконит. Последний в сочетании с глинистым веществом, которое, вероятно, также в какой-то мере реагировало на обстановку диагенеза, определяют по существу баланс форм железа в этих отложениях.

В пределах зоны *дальнего выклинивания*, располагающейся к югу и юго-западу от зоны месторождений в сторону Причерноморской впадины, в харьковских отложениях отмечается иной характер соотношений форм железа (фиг. 4; табл. 3, обр. 2564, 2574, 2578, 3233, 3237, 2563, 2566, 2605). Несмотря на то, что на этой территории существенно преобладают глины, а песчаники и алевролиты имеют ограниченное распространение, роль глинистого вещества в балансе форм железа невелика по сравнению с зоной месторождений. В самом деле, содержание  $Fe_{\text{пирНСI}}^{3+}$  (резко преоб-



Фиг. 3. Гистограммы распределения форм железа в процентах от содержания валового железа ( $Fe_{вал}$ ) для фракций 0,01—0,001 и  $<0,001$  мм различных типов харьковских пород Южно-Украинского марганцевого бассейна (зона месторождения, см. табл. 3 в тексте, стр. 92—93)

Условные обозначения см. на рис. 2

Пояснения к графикам:

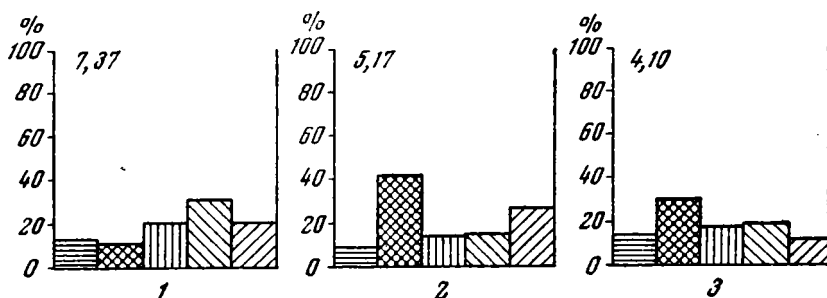
1 — фракция  $<0,001$  мм из глины темно-серой с зеленоватым оттенком. Никопольское месторождение, Сулицкий участок, скв. 95, гл. 37,0—35,5 м, обр. 2023а. Залегает на 20 см ниже пласта карбонатных марганцевых руд; 2 — фракция 0,01—0,001 мм из образца 2023а (см. график 1); 3 — фракция 0,01—0,001 мм из глины темно-серой с голубоватым оттенком. Никопольское месторождение, Сулицкий участок, скв. 116, гл. 41,8—41,5 м, обр. 2034. Залегает непосредственно над пластом карбонатных марганцевых руд; 4 — фракция 0,01—0,001 мм из песчаника светло-серого, глауконитового, глинистого. Никопольское месторождение, Александровский участок, скв. 1072, гл. 24,30—22,8 мм, обр. 2209. Залегает над пластом карбонатно-манганитовых руд; 5 — фракция 0,01—0,001 мм из межрудной глины, палево-серой. Никопольское месторождение, Сулицкий участок, скв. 116, гл. 42,5—41,8 м, обр. 2033. Залегает в виде прослоек и линз в пласте карбонатной марганцевой руды; 6 — фракция 0,01—0,001 мм из глины желтовато-серой. Никопольское месторождение, северо-западная часть, шахта 20, обр. 1153. Залегает в кровле рудного пласта, представленного преимущественно-пирролюзитовыми рудами; 7 — фракция 0,01—0,001 мм из глины зеленовато-серой, песчанистой. Никопольское месторождение, северо-западная часть, шахта 20, обр. 1145. Залегает в основании рудного пласта, представленного главным образом пирролюзитово-псиломелановой рудой; 8 — фракция 0,01—0,001 мм из глины светлой, желтовато-серой. Никопольское месторождение, северо-западная часть, шахта 20, обр. 1148. Глина играет роль связующей массы, в которой находятся линзовидно-конкреционные включения манганитово-пирролюзитовых руд

Распределение форм железа в харьковских и киевских отложениях Южно-Украинского марганцевудного бассейна  
(в %)

Номер образца	Краткая литологическая характеристика и место взятия образца	Характер пересчета содержаний	Fe <sub>вал</sub>	S	SO <sub>4</sub>	Fe <sup>2+</sup> <sub>цпр</sub>	Fe <sup>2+</sup> <sub>гцл</sub>	Fe <sup>2+</sup> <sub>гпрцл</sub>	Fe <sup>3+</sup> <sub>гцл</sub>	Fe <sup>3+</sup> <sub>гпрцл</sub>	C <sub>орг.</sub>	CO <sub>2</sub>
2564	Глина зеленовато-серая с гнездами глауконита. Район Белозерской магнитной аномалии, скв. 186, гл. 207,0—204,9 м. Харьковская свита	от породы от Fe <sub>вал</sub>	7,37 100,0	1,18 —	0,32 —	1,04 14,1	0,81 11,0	1,60 21,8	2,35 31,7	1,57 21,4	0,52 —	2,60 —
2574	Глина зеленовато-серая. Район Белозерской магнитной аномалии, скв. 186, гл. 166,1—160,0 м. Харьковская свита	от породы от Fe <sub>вал</sub>	5,17 100,0	0,48 —	Нет —	0,42 8,1	2,09 40,4	0,63 12,3	0,68 13,2	1,35 26,1	0,34 —	0,80 —
2578	Глина зеленовато-серая. Район Белозерской магнитной аномалии, скв. 186, гл. 136,0—135,0 м. Харьковская свита	от породы от Fe <sub>вал</sub>	4,10 100,0	0,77 —	Нет —	0,67 16,7	1,30 31,6	0,79 19,3	0,80 19,5	0,54 13,2	0,55 —	Нет —
3233	Алеврит темно-серый, глауконитовый. Зона дальнего выклинивания Больше-Токмакского месторождения, близ с. Малая Белозерка, скв. 5, гл. 158,5 м. Харьковская свита	от породы от Fe <sub>вал</sub>	3,41 100,0	0,61 —	0,34 —	0,53 15,5	1,31 38,4	0,62 18,2	0,88 25,8	0,07 2,1	0,17 —	0,28 —
3237	Глина светлая, зеленовато-серая. Зона дальнего выклинивания Больше-Токмакского месторождения близ с. Малая Белозерка, скв. 5, гл. 130,0 м. Харьковская свита	от породы от Fe <sub>вал</sub>	5,28 100,0	0,25 —	0,12 —	0,22 4,22	1,79 33,9	0,52 9,8	2,46 46,6	0,29 5,5	0,34 —	0,04 —
2563	Песок глауконитовый с примесью глины. Зона дальнего выклинивания Больше-Токмакского месторождения, близ с. Малая Белозерка, скв. 186, гл. 200,85—204,85 м. Харьковская свита	от породы от Fe <sub>вал</sub>	11,84 100,0	2,08 —	0,37 —	1,81 15,3	1,02 8,6	2,83 23,9	3,78 31,9	2,40 20,3	0,77 —	0,48 —
2566	Глина зеленовато-серая. Зона дальнего выклинивания Больше-Токмакского месторождения, близ с. Малая Белозерка, скв. 186, гл. 196,0—200,85 м. Харьковская свита	от породы от Fe <sub>вал</sub>	4,34 100,0	1,07 —	0,27 —	0,85 19,6	0,80 18,4	1,22 28,1	1,47 33,9	Нет »	0,47 —	0,20 —
2605	Песчаник глауконитовый. Зона дальнего выклинивания Больше-Токмакского месторождения, близ с. Малая Белозерка, скв. 179, гл. 140,0—142,2 м. Харьковская свита	от породы от Fe <sub>вал</sub>	5,34 100,0	0,16 —	0,13 —	0,14 2,6	0,45 8,4	0,96 18,0	2,10 39,4	1,69 31,6	0,12 —	Нет —

2292	Песчаник зеленовато-серый, глауконитовый. Никопольское месторождение, Богдановский участок, скв. 1001, гл. 95,9—93,5 м. Киевская свита	от породы от Fe <sub>вал</sub>	4,58 100,0	2,22 —	2,65 —	1,91 41,8	0,83 18,1	0,64 13,9	1,20 26,2	Нет »	0,75 —	0,10 —
2293	Глина светлая, зеленовато-серая. Никопольское месторождение, Богдановский участок, скв. 1001, гл. 93,5—91,0 м. Киевская свита	от породы от Fe <sub>вал</sub>	3,69 100,0	1,84 —	0,99 —	1,60 40,5	0,54 13,5	Нет »	0,06 1,5	1,76 44,5	1,11 —	1,28 —
2055	Алеврит серый. Никопольское месторождение, Сулицкий участок, скв. 112, гл. 57,0—58,5 м. Киевская свита	от породы от Fe <sub>вал</sub>	2,53 100,0	1,49 —	2,10 —	1,29 51,2	0,60 23,4	» »	0,30 11,7	0,34 13,4	0,44 —	3,23 —
2056	Глина темно-серая. Никопольское месторождение, Сулицкий участок, скв. 112, гл. 58,5—57,5 м. Киевская свита	от породы от Fe <sub>вал</sub>	2,39 100,0	1,46 —	2,00 —	1,27 53,9	0,53 21,2	» »	0,32 13,4	0,27 11,3	2,09 —	0,22 —
2559	Глина глауконитовая. Район Белозерской магнитной аномалии, скв. 186, гл. 218,5—214,9 м. Киевская свита.	от породы от Fe <sub>вал</sub>	2,90 100,0	1,48 —	0,10 —	1,29 44,6	0,76 26,2	0,03 1,0	0,03 1,0	0,79 27,2	0,19 —	18,40 —
3208	Песок серый, пятнистый. Зона ближнего выклинивания Никопольского месторождения, близ Днепродзержинска, скв. 22/ГСП16, гл. 87,5 м. Харьковская свита	от породы от Fe <sub>вал</sub>	1,92 100,0	0,55 —	0,89 —	0,48 25,0	0,61 31,8	0,07 3,6	0,11 5,7	0,65 33,9	— —	— —
3210	Песок глинистый, глауконитовый. Зона ближнего выклинивания Никопольского месторождения, близ Днепродзержинска, скв. 22/ГСП16, гл. 94,0 м. Харьковская свита	от породы от Fe <sub>вал</sub>	9,02 100,0	1,72 —	1,82 —	1,49 16,5	1,12 12,4	0,92 10,2	2,09 23,2	3,40 37,7	— —	— —
2134	Песок серый. Зона ближнего выклинивания Никопольского месторождения, бассейн р. Соленой, скв. 41, гл. 27,9—36,2 м. Харьковская свита	от породы от Fe <sub>вал</sub>	2,50 100,0	0,92 —	0,68 —	0,80 32,0	0,55 22,0	0,24 9,6	0,70 28,0	0,21 8,4	0,67 —	4,12 —
3309	Глина зеленовато-серая, светлая, алевритовая. Зона ближнего выклинивания Больше-Токмацкого месторождения, скв. 1015, гл. 120 м. Харьковская свита	от породы от Fe <sub>вал</sub>	3,26 100,0	0,66 —	Нет —	0,57 17,5	0,22 6,7	0,56 17,2	1,43 43,9	0,48 14,7	0,05 —	0,16 —
3352	Глина темно-зеленая, тонкая. Зона ближнего выклинивания Больше-Токмацкого месторождения, скв. 1008, гл. 59,0 м. Харьковская свита	от породы от Fe <sub>вал</sub>	5,12 100,0	1,59 —	0,24 —	1,38 27,0	0,83 16,2	0,24 4,7	0,84 16,40	1,83 35,7	2,37 —	Нет —
3353	Глина зеленовато-серая с оливковым оттенком, с тонкими выделениями пирита. Зона ближнего выклинивания Больше-Токмацкого месторождения, скв. 1015, гл. 57,5 м. Харьковская свита	от породы от Fe <sub>вал</sub>	4,10 100,0	1,22 —	0,34 —	0,91 22,2	0,81 19,8	0,10 2,4	0,74 18,0	1,54 37,6	0,72 —	0,04 —
3377	Алеврит темно-серый, с растительным и раковинным детритом и рассеянным пиритом. Зона ближнего выклинивания Больше-Токмацкого месторождения, скв. 1016, гл. 112,5 м. Харьковская свита	от породы от Fe <sub>вал</sub>	4,08 100,0	0,78 —	1,16 —	0,68 16,7	0,81 19,9	0,32 7,8	1,42 34,8	0,85 20,8	1,18 —	Нет —

ладающего компонента форм железа в породах зоны месторождений) в рассматриваемом районе составляет от 0,54 до 1,35 — 1,57% (или соответственно от 13,2 до 26,1 — 21,4% от  $Fe_{вал}$ ). Содержание пиритного железа составляет 0,42 — 0,67 — 1,04% (или соответственно 8,1 — 16,7 — 14,1% от  $Fe_{вал}$ ). Валовые содержания железа также характеризуются повышенными значениями  $Fe_{вал}$  от 4,10 до 7,37% для глин (ниже этот вопрос будет рассмотрен детальнее). Обращает внимание и заметное повышенное содержание закисного железа, растворимого в слабой соляной кислоте, от 0,81 до 2,09%, либо от 11,0 до 40,4% от  $Fe_{вал}$ .



Фиг. 4. Гистограммы распределения форм железа в процентах от содержания валового железа ( $Fe_{вал}$ ) для различных типов харьковских пород Южно-Украинского марганцерудного бассейна (зона дальнего выклинивания; см. табл. 3 в тексте, стр. 92—93)

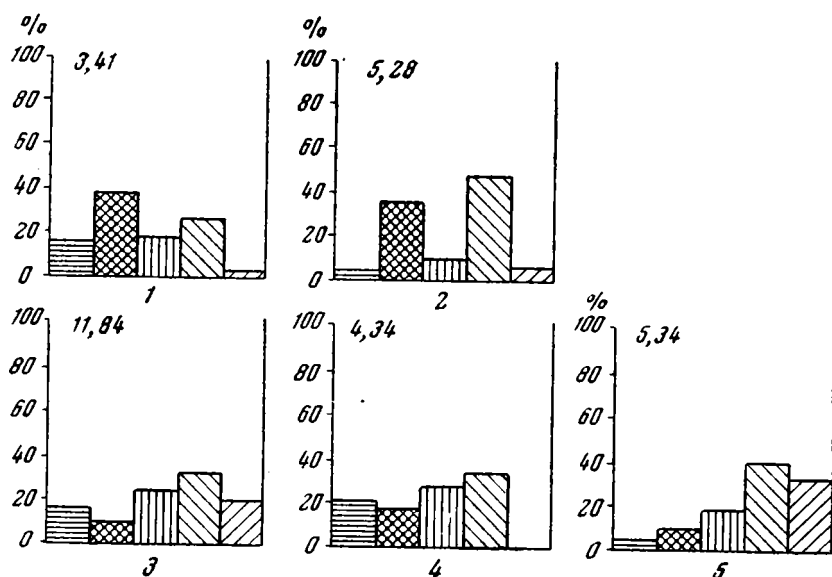
Условные обозначения см. на фиг. 2.

Пояснения к графикам:

1 — глина зеленовато-серая, с гнездами глауконита. Отмечается примесь алевритовых кварцевых зерен, округлых стяжений, выделений глауконита (около 10%), рассеянных зерен и сгустковых выделений пирита, раковинного детрита, кремнистых биоморфных остатков.  $C_{орг} - 0,52$ ;  $CO_2 - 2,60$ . Район Белозерской магнитной аномалии, скв. 186, гл. 207,0—204,9 м, обр. 2564; 2 — глина зеленовато-серая, тонкая, с примесью тонкоалевритовых кварцевых зерен, характерны равномерно рассеянные зерна и микростяжения пирита, марказита, агрегатные скопления, микророзетки мanganто-сидерита, известковые раковины фораминифер.  $C_{орг} - 0,34$ ;  $CO_2 - 0,80$ . Район Белозерской магнитной аномалии, скв. 186, гл. 166,1—160,0 м, обр. 2574; 3 — глина зеленовато-серая, с тонкорассеянным растительным детритом, содержание тонкоалевритовых кварцевых зерен около 20%, сравнительно редки выделения глауконита, характерны рассеянные зерна и выделения пирита.  $C_{орг} - 0,55$ ;  $CO_2 - нет$ . Район Белозерской магнитной аномалии, скв. 186, гл. 136,0—135,0 м, обр. 2578

Из анализа приведенного материала можно сделать вывод: в балансе форм железа харьковских отложений зоны дальнего выклинивания главная роль принадлежит формам закисного железа. Из них на первом месте находятся  $Fe_{пир}^{2+}$  и  $Fe_{НС1}^{2+}$ , связанные с аутигенными выделениями. Изучение шлифов этих пород позволяет в одних случаях интерпретировать повышенное содержание  $Fe_{НС1}^{2+}$  как закисное железо, связанное с карбонатами (фиг. 4, 2, табл. 3, обр. 2574), в других как закисное железо, входящее в состав глауконитов и глинистого вещества, в которых оно занимает места двухвалентных катионов и окисного железа под воздействием восстановительной среды в диагенезе (фиг. 4, 1, 3; табл. 3, обр. 2564, 2578; фиг. 5, 1, 2, 3, 4, 5). В этом отношении интересен и комплекс органических остатков, встречающихся в рассматриваемых породах. Это раковины фораминифер, нередко выполненные пиритом, марказитом, либо глауконитом, обломки створок пеллеципод, спикулы губок, нередко многочисленные фосфатизированные рыбные остатки, иногда частицы растительного углефицированного детрита.

На территории зоны ближнего выклинивания комплекс железистых минералов, встречающихся в харьковских отложениях, существенно не меняется. Однако соотношения форм железа с количественной точки зрения носят заметно отличный характер по сравнению с зонами месторождения и дальнего выклинивания. Напомним, что в пределах зоны ближнего выклинивания развиты преимущественно прибрежно-континентальные песчано-алевритовые осадки, нередко угленосные, либо с повышенным содержанием органического вещества (0,67 — 2,37%; табл. 3, обр. 2134, 3352, 3377).



Фиг. 5. Гистограммы распределения форм железа в процентах от содержания валового железа ( $Fe_{вал}$ ) для различных типов харьковских пород зоны дальнего выклинивания Южно-Украинского марганцерудного бассейна (см. табл. в тексте, стр. 92 — 93) в районе Белозерской магнитной аномалии.

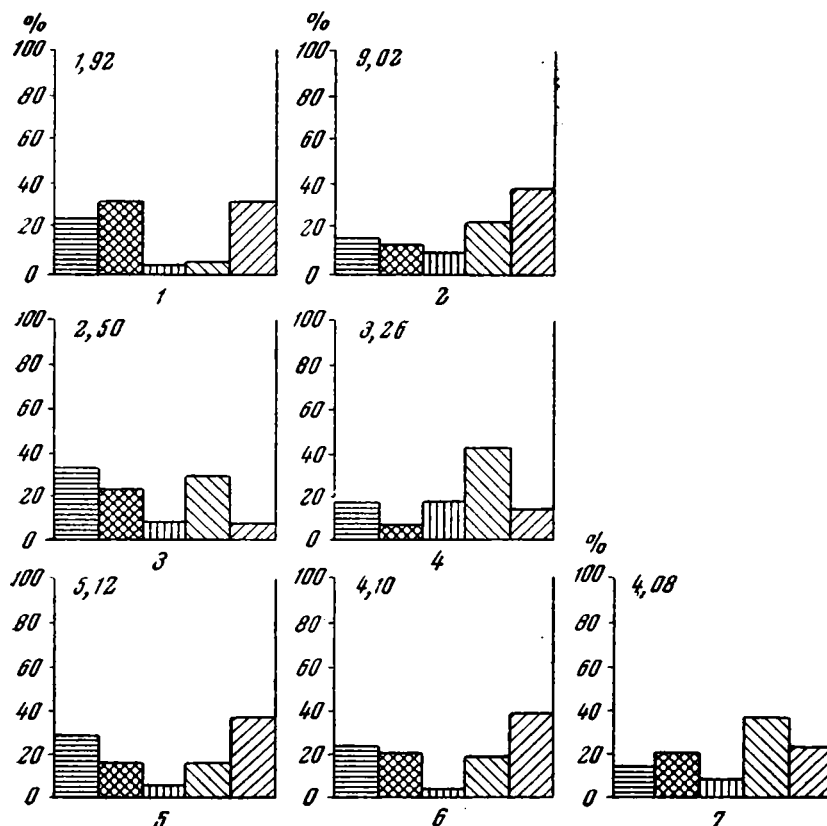
Условные обозначения см. на фиг. 2.

Пояснения к графикам:

1 — Алеврит темно-серый, глауконитовый. Зона дальнего выклинивания Больше-Токмакского месторождения, скв. 5, гл. 158,5 м. Обр. 3233; 2 — глина светлая, зеленовато-серая. Зона дальнего выклинивания Больше-Токмакского месторождения, скв. 5, гл. 130,0 м, обр. 3237; 3 — песок глауконитовый с примесью глины, скв. 189, гл. 200,85—204,85, м, обр. 2563; 4 — глина зеленовато-серая, скв. 186, гл. 196,0—200,85 м, обр. 2566; 5 — песчанник глауконитовый, скв. 179, гл. 140,00—142,2 м, обр. 2605

В этих отложениях обыкновенно присутствуют заметные количества пирита, глауконита и глинистого вещества, что, естественно, сказывается на распределении форм железа. Прежде всего обращает внимание относительно высокое содержание  $Fe_{пир}^{2+}$  (15,5 — 32,0% при среднем значении 22,4% от  $Fe_{вал}$ ) для зоны ближнего выклинивания по сравнению с породами зоны дальнего выклинивания. Для пород зоны дальнего выклинивания  $Fe_{пир}^{2+}$  составляет от 2,6 до 19,6% при среднем 12,8% (от  $Fe_{вал}$ ). Но в отличие от этого, содержания  $Fe_{НС1}^{2+}$  и  $Fe_{нрНС1}^{2+}$  характеризуются довольно низкими значениями. Зона ближнего выклинивания —  $Fe_{НС1}^{2+}$  от 6,7 до 31,8, в среднем 18,4%,  $Fe_{нрНС1}^{2+}$  — 2,4 — 17,2, в среднем — 7,9%; зона дальнего выклинивания —  $Fe_{НС1}^{2+}$  от 9,6 до 28,1, в среднем 23,8%,  $Fe_{нрНС1}^{2+}$  — от 13,2 до 46,6, в среднем — 18,9 (табл. 3; фиг. 6; цифры подсчитаны в процентах от  $Fe_{вал}$ ).

Кроме того, содержания  $Fe_{\text{дрнсл}}^{3+}$  в отложениях зоны ближнего выклинивания относительно больше, чем в породах зоны дальнего выклинивания. Для зоны ближнего выклинивания  $Fe_{\text{дрнсл}}^{3+}$  составляет 8,4 — 37,7, в среднем — 26,9%;



Фиг. 6. Гистограммы распределения форм железа в процентах от содержания валового железа ( $Fe_{\text{вал}}$ ) для различных типов харьковских пород зоны ближнего выклинивания Южно-Украинского марганцевого бассейна (см. табл. 3 в тексте, стр. 92—93)

Условные обозначения см. на фиг. 2.

Пояснения к графикам:

1 — песок серый пятнистый. Зона ближнего выклинивания Никопольского месторождения, район г. Днепродзержинска, скв. 22 (ГСП 16), гл. 87,5 м, обр. 3208; 2 — песок глинистый, глауконитовый. Зона ближнего выклинивания Никопольского месторождения, район г. Днепродзержинска, скв. 22 (ГСП 16) гл. 94,0 м, обр. 3210; 3 — песок серый. Зона ближнего выклинивания Никопольского месторождения, район среднего течения р. Соленая, скв. 41, гл. 27,9—36,2 м, обр. 2134; 4 — глина зеленовато-серая, светлая, алевритовая. Зона ближнего выклинивания Больше-Токмакского месторождения, скв. 1015, гл. 120,0 м, обр. 3309; 5 — глина темно-зеленая, тонкая. Зона ближнего выклинивания Больше-Токмакского месторождения, скв. 1008, гл. 59,0 м, обр. 3352; 6 — глина зеленовато-серая оливкового оттенка, с тонкими выделениями пирита. Зона ближнего выклинивания Больше-Токмакского месторождения, скв. 1015, гл. 57,5 м, обр. 3353; 7 — алевролит темно-серый с растительным и раковинным детритом, рассеянным пиритом. Зона ближнего выклинивания Больше-Токмакского месторождения, скв. 1016, гл. 112,5 м, обр. 3377

для зоны дальнего выклинивания—2,1—31,6, в среднем 15,0% (от  $Fe_{\text{вал}}$ ). Приведенные данные свидетельствуют о фациальном контроле распределения форм железа.

Очевидно, повышенные содержания  $S_{\text{орг}}$  обусловили относительно высокие концентрации  $Fe_{\text{пир}}^{2+}$  (в ходе диагенеза весь резерв сульфатного иона

из иловой воды редуцировался в сульфидную форму, связываясь с железом). Однако сравнительно низкие величины содержаний закисного железа (как  $\text{Fe}_{\text{HCl}}^{2+}$ , так и  $\text{Fe}_{\text{HrHCl}}^{2+}$ ) указывают на его малую роль в форме глауконита, глинистого вещества и карбонатов. Последнее подтверждается крайне низкими величинами содержаний  $\text{CO}_2$  (до 0,04 — 0,16%). В этом отношении небезынтересны данные В. А. Махирина (1951) о составе глауконитов из олигоценовых отложений Украинского кристаллического щита (северо-восточная часть Кировоградской области). Территория эта приходится на северные и центральные участки зоны ближнего выклинивания. Этот автор исследовал две разности глауконитов: а) темно-зеленую, плеохроичную, отобранную из относительно погруженных участков с абсолютными отметками подошвы олигоценовых отложений 80—100 м; б) светло-зеленую неплеохроичную, взятую из относительно приподнятых участков с абсолютными отметками 110—140 м. В обеих разностях отсутствует  $\text{FeO}$ . В первой разности глауконита содержания  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — 29,20;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 1,60; во второй  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — 17,40;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 14,50%. Сопоставляя приведенные данные, следует согласиться со справедливым выводом В. А. Махирина о фаціальном контроле образования этих разностей глауконита.

Итак, главнейшими железосодержащими компонентами харьковских отложений зоны ближнего выклинивания являются пирит, глауконит и глинистое вещество, как об этом можно судить по изучению шлифов. Баланс форм железа между ними распределяется следующим образом: в форме  $\text{Fe}_{\text{пир}}^{2+}$  — 22,4%; суммарное содержание  $\text{Fe}_{\text{HCl}}^{2+} + \text{Fe}_{\text{HrHCl}}^{2+}$  составляет 26,3%; окисное железо ( $\text{Fe}_{\text{HCl}}^{3+} + \text{Fe}_{\text{HrHCl}}^{3+}$ ) — 51,3%. Иными словами, соотношения общих количеств закисного и окисного железа примерно близки. Однако среди собственно аутигенных форм железа намечается некоторый контраст — с одной стороны, заметные количества пиритного железа, с другой, как уже упоминалось выше, — преобладание окисного железа в составе глауконита. Подобный характер соотношения аутигенных форм железа можно, по-видимому, объяснить тем, что совместно встречающиеся пирит и глауконит формировались в разных условиях и, вероятно, неодновременно. Известно, что глауконит образуется в широком интервале Eh (при pH 7—8; Eh + 0,68; +0,63 в и ниже), что находит свое отражение в его составе, пирит же образуется в резко восстановительной среде (Krauskopf, 1957; при pH 7—8; Eh — 0,2; —0,26 в). Сонахождение данных разновидностей глауконита (образований мелководных и хорошо аэрируемых обстановок) и пирита — типично диагенетического минерала восстановительной среды осадка — обусловило, по всей вероятности, столь противоречивую, как это может показаться, их ассоциацию, которая образовалась вследствие перехода окислительной пленки осадка в восстановительную обстановку.

Кроме того, хорошая обнаженность харьковских отложений рассматриваемых районов, деятельность в них грунтовых вод и окисляющее воздействие многочисленных постолигоценовых трансгрессий и континентальных перерывов — все это лишь увеличило и без того высокое содержание окисных форм железа и, в частности,  $\text{Fe}_{\text{HrHCl}}^{3+}$ .

### Сравнительная характеристика форм железа в киевских отложениях

Киевские (верхнеэоценовые) отложения, развитые на территории Южно-Украинского марганцерудного бассейна, обыкновенно непосредственно подстилают харьковские отложения (нижний и средний олигоцен). Представлены эти породы главным образом глинами, большей частью карбонатными, мергелями, нередко алевролитами, иногда песчаниками. Их постоянными спутниками являются глауконит, пирит,



кремнистые и известковые биоморфные фрагменты, фосфатизированные рыбные остатки и фосфатные желвачки. Глинистое вещество — главный пороодообразующий компонент этих отложений — представлено железосодержащими разновидностями из группы монтмориллонита; терригенная часть этих пород — ортокварцитового состава. В целом комплекс железосодержащих минералов киевских отложений в значительной степени близок к тому, что характерно для харьковских отложений. Однако количественные соотношения между указанными минералами из киевских и харьковских пород существенно различны.

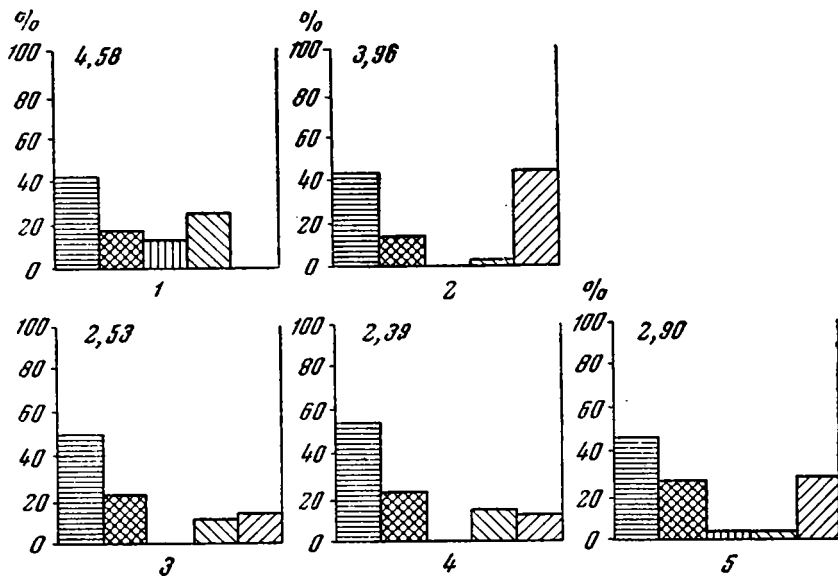
Почти для всех типов киевских пород свойственно довольно высокое содержание пиритного железа — от 1,27 до 1,91% (либо 53,9 — 41,8% от  $Fe_{вал}$ ) — при содержаниях валового железа соответственно 2,39 и 4,58%. Из форм закисного железа, помимо пиритного, в ощутимых, нередко значительных количествах, присутствует двухвалентное железо, растворимое в слабой соляной кислоте  $Fe_{НСl}^{2+}$  0,54 — 0,83% (либо 13,5 — 18,1 — 23,4% от  $Fe_{вал}$ ) при отсутствии или крайне низких содержаниях  $Fe_{нрНСl}^{2+}$  (до 0,03, в одном случае — 0,64, либо от 1 до 13,9% от  $Fe_{вал}$ ).

Таким образом, формы закисного железа составляют в общем балансе форм железа киевских отложений не менее 50, иногда 70% от валового его содержания (фиг. 7, см. табл. 3, обр. 2292, 2293, 2055, 2056, 2559). Окисное железо содержится в этих породах в подчиненных количествах при переменных соотношениях  $Fe_{НСl}^{3+}$  и  $Fe_{нрНСl}^{3+}$ .

Приведенные данные свидетельствуют главным образом о том, что аутигенные железосодержащие минералы (пирит, глаукоцит и железистые карбонаты), основная масса которых сформировалась в диагенезе, существенно преобладают над минералами аллотигенными (глинистое вещество). Само глинистое вещество (железосодержащий монтмориллонит) и глаукоцит находятся в этих породах в относительно восстановленном состоянии, точнее двухвалентное железо, занимая октаэдрические и межслоевые позиции, играет существенную роль в решетке этих минералов по сравнению с подобными минералами из харьковских отложений. Примечательны повышенные концентрации  $Fe_{НСl}^{2+}$ , присутствующего в киевских породах преимущественно в форме дисперсно рассеянных карбонатов железа, возможно, изоморфной примеси сидеритовой молекулы к заметно преобладающему карбонату кальция либо частично связанного с глаукоцитами и глинами. Точнее, резкое преобладание  $Fe_{НСl}^{2+}$  над  $Fe_{нрНСl}^{2+}$  и повышенные концентрации  $CO_2$  в большинстве случаев позволяют считать, что подавляющая часть закисного железа из слабой солянокислой вытяжки находится в карбонатной форме. Распределение форм железа в различных типах киевских пород носит примерно близкий характер (фиг. 7), т. е. различие в содержаниях терригенных составляющих на них почти не сказывается. Пиритное железо, как правило, заметно преобладает над остальными формами железа, а в совокупности с  $Fe_{НСl}^{2+}$  составляет преобладающую часть в общем балансе форм железа. Подобное соотношение сохраняется как для территории зоны дальнего выклинивания, так и для зоны месторождений. Таким образом, диагенетические процессы играют ведущую, в ряде случаев исключительную, роль в распределении форм железа киевских отложений.

Сравнивая особенности соотношения форм железа в киевских и харьковских породах, можно подчеркнуть следующие их основные черты.

1. По характеру распределения форм железа киевские породы в некоторой степени близки к харьковским отложениям, развитым в пределах зоны дальнего выклинивания. Однако харьковские породы, в основном глины, этой зоны при более высоких содержаниях валового железа (среднее  $Fe_{вал}$  — 4,47%) отличаются сравнительно низкими концентрациями пирит-



Фиг. 7. Гистограммы распределения форм железа в процентах от содержания валового железа ( $Fe_{вал}$ ) для различных типов киевских пород Южно-Украинского марганцерудного бассейна (см. табл. 3 в тексте, стр. 92—93).

Условные обозначения см. на фиг. 2

Пояснения к графикам:

1 — песчаник зеленовато-серый, глауконитовый. Кварцевые песчаные зерна составляют 55%, глинистое вещество цемента — 20%, наблюдаются крупные зерна и выделения глауконита, рассеянные кристаллики и сгустки пирита, марказита, биоморфные фосфатизированные остатки.  $C_{орг} = 0,75$ ;  $CO_2 = 0,10$ . Никопольское месторождение, Богдановский участок, скв. 1001, гл. 95,9—93,5 м, обр. 2292; 2 — глина светлая, зеленовато-серая, слабо алевритовая, с неясными остатками ракообразных и редкими растительными фрагментами. Отмечаются цеолитизированные участки, широко рассеянные микростяжения пирита, марказита.  $C_{орг} = 1,11$ ;  $CO_2 = 1,28$ . Никопольское месторождение, Богдановский участок, скв. 1001, гл. 93,5—91,0 м, обр. 2293; 3 — алевролит серый с растительными углистыми остатками. Кварцевые алевритовые остроугольные зерна составляют 60%, цемент базальный, опаловый, встречаются сравнительно редкие зерна глауконита, пирита.  $C_{орг} = 0,44$ ;  $CO_2 = 3,23$ . Никопольское месторождение, Сулицкий участок, скв. 112, гл. 57,0—58,5 м, обр. 2293; 4 — алевролит серый, с растительными углистыми остатками. Кварцевые зерна сравнительно редки, наблюдается интенсивная пятнистая цеолитизация глинистого вещества, неравномерны сгустковые выделения пирита, марказита, частично окисленные.  $C_{орг} = 2,09$ ;  $CO_2 = 0,22$ . Никопольское месторождение, Сулицкий участок, скв. 112, гл. 58,5—57,5 м, обр. 2056; 5 — глина глауконитовая. Основная масса (60%) — глинисто-опалово-карбонатное вещество; микростяжения, глобулы и сгустковидные выделения глауконита, частично ассимилированные глинистым веществом (~25%); кристаллы и выделения пирита нередко выполняют полости раковин фораминифер (до 5%). Отмечаются фосфатные биоморфные остатки, редкий растительный детрит.  $C_{орг} = 0,19$ ;  $CO_2 = 18,40\%$ . Район Белозерской магнитной аномалии, скв. 186, гл. 218,5—214,9 м, обр. 2559

ного железа — 0,42—1,04% (либо 8,1—14,1% от  $Fe_{вал}$ ) против 1,27—1,91% (либо 53,9—41,8% от  $Fe_{вал}$ ) для киевских пород. Если в харьковских породах из зоны дальнего выклинивания содержание окисного железа ( $Fe_{НС1}^{3+} + Fe_{НС1}^{3+}$ ) составляет не менее 1,34—2,03% (или 37,7—39,3% от  $Fe_{вал}$ ), то для киевских отложений содержание  $Fe^{3+}$  редко превышает 1,20% (или 26% от  $Fe_{вал}$ ), колеблясь обычно около значений 0,59—0,82 (24,7—28,2% от  $Fe_{вал}$ ).

2. Киевские породы отличаются известным постоянством соотношений форм железа в различных частях Южно-Украинского марганцерудного бассейна, что, по-видимому, обусловлено их слабой фациальной

изменчивостью. Для харьковских отложений зон месторождений и дальнего выклинивания различия в соотношениях форм железа весьма существенны. В подзоне окисных руд резко преобладают окисные соединения железа в форме гидроокисных соединений глинистого вещества при ничтожном содержании закисных форм железа, тогда как в относительно погруженных участках подзоны карбонатных руд и в зоне дальнего выклинивания роль закисных форм железа, в частности пиритного, достаточно отчетлива.

3. Сравнивая интенсивность диагенетических процессов и их значение в формировании аутигенных соединений железа в харьковских и киевских отложениях, нетрудно видеть, что, в первых они проявились относительно слабо, даже в более или менее мористой обстановке (зона дальнего выклинивания), в киевских же отложениях им повсеместно принадлежит основная, ведущая роль, определяющая баланс форм железа.

### О факторах, контролирующих характер соотношений форм железа

Вопросы о причинах, определяющих характер минералогических форм железа и их соотношения, рассматривались на примерах отложений различного фациального типа Н. М. Страховым (Страхов, Залманзон, 1955; Страхов, Залманзон, Глаголева, 1959; Страхов, 1960). Физико-химические основы этих явлений обсуждались в работах Р. М. Гаррелса (1961), Н. К. Хьюбера (1960), К. Краускопфа (Krauskopf, 1957) и других авторов.

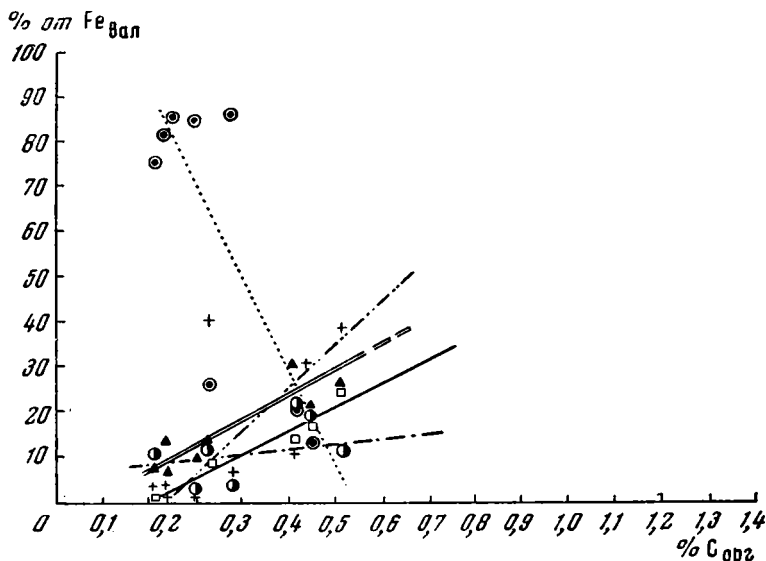
Ассоциация аутигенных железистых минералов и относительные их количества контролируются преимущественно величинами окислительно-восстановительного потенциала, концентрацией водородных ионов, концентрациями веществ, участвующих в реакциях формирования этих минералов, и спецификой диагенеза. К последней относятся минеральный состав аллотигенных компонентов, участвующих в известной степени в общем процессе диагенетического преобразования осадка, а также структура и темпы накопления последнего.

Роль окислительно-восстановительного потенциала, величина которого обусловлена в осадке содержаниями органического углерода, показана на фиг. 8, 9. Из этих графиков видно, что в харьковских отложениях содержание закисных форм железа ( $Fe_{пир}^{2+}$ ,  $Fe_{HCl}^{2+}$  и  $Fe_{HCl}^{3+}$ ) увеличивается в связи с возрастанием количеств  $C_{орг}$ , а концентрация  $Fe_{HCl}^{3+}$  резко при этом убывает. При содержаниях  $C_{орг}$  более 0,55%<sup>1</sup> количество  $Fe_{HCl}^{3+}$  становится в этих породах крайне незначительным. Однако  $Fe_{HCl}^{3+}$  обнаруживает примерно ту же зависимость, что и формы закисного железа. Можно полагать, что связь такого рода указывает на ассоциацию  $Fe^{2+}$  и  $Fe_{HCl}^{3+}$  в составе глауконитов. Небезынтересно также еще раз отметить, что породы с относительно повышенными содержаниями  $C_{орг}$  и соответственно высокими концентрациями закисных форм железа относятся к зоне дальнего выклинивания.

В киевских отложениях, несмотря на сравнительно небольшое число определений, наблюдается несколько иная зависимость форм железа от  $C_{орг}$ . Прежде всего, содержания пиритного железа как бы не реагируют на величины  $C_{орг}$ , оставаясь примерно на уровне 40—50% от  $Fe_{вал}$ , в широком интервале  $C_{орг}$  от 0,20 до 1,27%. Концентрации  $Fe_{HCl}^{3+}$  существенно сокращаются в связи с возрастанием содержаний  $C_{орг}$ . Ту же тенденцию, но в несколько смягченном виде (более пологая кривая) испытывают со-

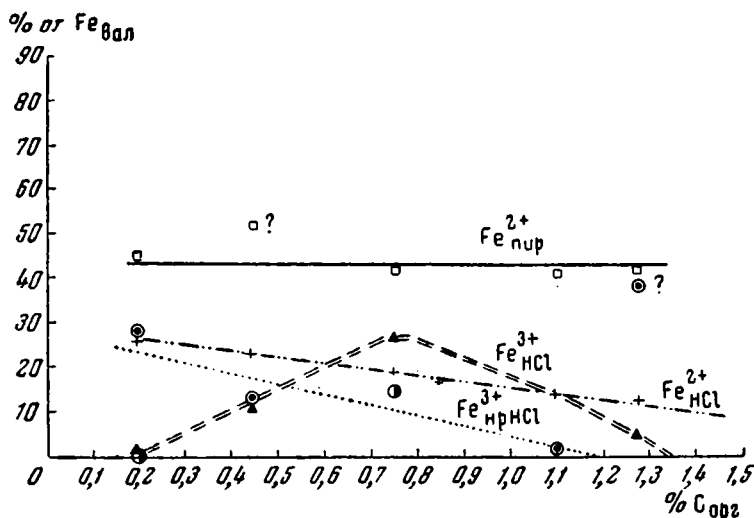
<sup>1</sup> Здесь и дальше даются цифры остаточного углерода, определяемого непосредственно из породы, по Кнопфу. Как правило, содержания остаточного углерода пропорциональны первичным его концентрациям.

держания  $Fe_{HCl}^{2+}$  (фиг. 9). Содержание окисного железа из слабой солянокислой вытяжки вначале возрастают (в интервале 0,20—0,75%  $C_{орг}$ ) и достигнув максимума, обнаруживают тенденции к резкому уменьшению при дальнейшем увеличении количества  $C_{орг}$  (интервал 0,75—1,27%  $C_{орг}$ ).



Фиг. 8. Формы железа в харьковских отложениях ( $Pg_3^{ol-2}$ ) Южно-Украинского марганцерудного бассейна. См. текст, стр. 100—102

Для киевских пород, как это видно из графика, почти не типичны сколько-нибудь значительные содержания  $Fe_{HCl}^{2+}$ . Таким образом, окисные формы железа харьковских и киевских отложений характеризуются примерно общими тенденциями в зависимости от содержаний  $C_{орг}$ , количество



Фиг. 9. Формы железа в киевских отложениях ( $Pg_2^{e_3-kv}$ ) Южно-Украинского марганцерудного бассейна. См. текст, стр. 100—102

$Fe_{HCl}^{3+}$  резко сокращается в связи с увеличением содержания  $C_{орг}$ . Кривая  $Fe_{HCl}^{3+}$  для харьковских отложений представляет собой, очевидно, левую половину кривой  $Fe_{HCl}^{3+}$  для киевских пород, т. е. при равных величинах

$C_{\text{орг}}$  зависимости содержаний  $\text{Fe}_{\text{НС1}}^{3+}$  в харьковских и киевских породах имеют общий характер. Но при относительно высоких содержаниях  $C_{\text{орг}}$ , которые почти не отмечаются в харьковских породах этой территории (исключая зону ближнего выклинивания), а в киевских породах — нередки, эта кривая демонстрирует, перейдя через максимум, обратную зависимость  $\text{Fe}_{\text{НС1}}^{3+}$  от  $C_{\text{орг}}$ . Существенно различный вид имеют кривые  $\text{Fe}_{\text{НС1}}^{2+}$  для киевских и харьковских отложений. В первом случае  $\text{Fe}_{\text{НС1}}^{2+}$  и  $C_{\text{орг}}$  характеризуются несколько сглаженной обратной зависимостью, тогда как в харьковских породах, напротив, отчетливо видна прямая зависимость. Для харьковских пород подобные соотношения следует интерпретировать как увеличение роли двухвалентного железа в решетке глауконитов и глин в связи с уменьшением Eh осадка. В киевских породах эта зависимость сложнее — часть  $\text{Fe}_{\text{НС1}}^{2+}$  связана с глауконитами, глинами, часть  $\text{Fe}_{\text{НС1}}^{2+}$  — с карбонатами. То, что кривая  $\text{Fe}_{\text{НС1}}^{2+}$  в этом случае характеризуется, наряду с кривыми  $\text{Fe}_{\text{НС1}}^{3+}$  и  $\text{Fe}_{\text{прНС1}}^{3+}$ , обратными соотношениями с  $C_{\text{орг}}$ , свидетельствует, вероятно, о том, что данные компоненты, образуя ассоциацию, находятся в составе глауконитов и глинистого вещества. С другой стороны, как уже отмечалось выше, роль карбонатного железа в киевских породах очевидна, его содержания обычно коррелируются с величинами  $\text{CO}_2$ .

В общем виде эта зависимость ( $\text{Fe}_{\text{НС1}}^{2+}$  от  $C_{\text{орг}}$ ) показана в работе Н. М. Страхова для морских отложений (1960, стр. 496, фиг. 208), где одномаксимумная кривая по существу объединяет харьковскую (левая часть до максимума общей кривой) и киевскую кривые (правая часть после максимума общей кривой). Естественно, что конфигурации наших кривых и общей кривой  $\text{Fe}_{\text{НС1}}^{2+}$  заметно различны. Это лишь подтверждает справедливость положения того, «что связь форм железа и  $C_{\text{орг}}$  имеет общий и качественный характер, но не строго количественный» (Страхов, 1960, стр. 195).

Резко различный характер кривых пиритного железа для харьковских и киевских пород может быть истолкован существенно различными обстановками образования этих отложений. В условиях опресненного мелководно-лагунного харьковского бассейна, вода которого отличалась относительно низким содержанием сульфатного иона, а скорость накопления осадков происходила сравнительно повышенными темпами, имело место довольно ограниченное формирование сульфидов, даже при заметных содержаниях  $C_{\text{орг}}$ . В киевском же бассейне, отложения которого содержат обильные остатки морской фауны пелеципод, фораминифер, рыб и спикулей губок, по-видимому, существовали нормально морские условия с обычным для них содержанием иона  $\text{SO}_4^{2-}$ . Поэтому даже при сравнительно небольших количествах  $C_{\text{орг}}$  весь имеющийся в иловой воде сульфат-ион, так же как и количество его, поступающее в осадок из наддонной воды, восстанавливаются до сульфидного иона, соединяющегося с ионом  $\text{Fe}^{2+}$ . Можно полагать, что в связи с повышенной концентрацией иона  $\text{SO}_4^{2-}$  в наддонной и иловой воде и весьма малому значению  $[\text{Fe}^{2+}] \times [\text{S}^2] = 4,0 \cdot 10^{-20}$  при минимально необходимом Eh, количество пиритного железа в киевских породах сохраняется на относительно постоянном уровне (в процентах от валового Fe), в то время как остальные формы железа обнаруживают довольно четкую связь с  $C_{\text{орг}}$ . Столь постоянный уровень пиритного железа обусловлен также и определенной скоростью накопления киевских осадков, которая определяла продолжительность диагенетических процессов. Скорость эта была, по всей вероятности, заметно меньше, чем в харьковском водоеме рассматриваемой территории.

Таким образом, в харьковских отложениях распределение форм железа контролируется главным образом фациальной обстановкой бассей-

на их накопления. Они обнаруживают закономерные изменения в направлении с севера на юг, т. е. от прибрежно-континентальных, лагуновых обстановок к относительно глубоководным участкам этого весьма обширного морского олигоценового бассейна юга Европейской части СССР. Роль аутигенных закисных форм железа в этом направлении существенно возрастает.

### О МИНЕРАЛОГИЧЕСКИХ ФОРМАХ МАРГАНЦА В ХАРЬКОВСКИХ ОТЛОЖЕНИЯХ

Если рассматривать лишь нерудные харьковские отложения, условно исключив залегающие среди них марганцовые руды, то концентрации марганца в этих породах окажутся весьма низкими (кларковыми, либо меньше их). Несколько опережая изложение, отметим, что среднее содержание марганца в харьковских песчаниках этой территории — 0,023%; алевролитах — 0,026%, глинах — 0,047%. При столь низких концентрациях судить о минералогических формах марганца довольно трудно. Известно, что наряду с ионом закисного железа ион двухвалентного марганца может входить (изоморфно замещая один другого) в решетку силикатных минералов (в нашем случае глауконитов и глинистых минералов из группы монтмориллонита), карбонатов и отчасти сульфидов, а ионы  $Fe^{3+}$  и  $Mn^{4+}$  нередко тесно ассоциируют, слагая различного рода окисные и гидроокисные соединения. Иными словами, марганец при малых концентрациях является в большинстве случаев довольно характерным спутником железа, причем количество последнего много больше (в 80—150 и более раз) первого.

Ниже будет рассмотрено поведение марганца в главнейших породообразующих компонентах харьковских отложений.

Глаукониты обычно содержат настолько низкие количества марганца, что у многих авторов этот элемент не фигурирует в таблицах анализов. Например, если в биотите содержания марганца составляют в большинстве случаев 0,21—0,29%, то в обычных разновидностях глауконита содержания этого элемента редко превышают 0,02—0,10%. Однако среди межрудных пород Никопольского месторождения Н. В. Костылева (1959) отмечает разновидности марганцово-железистого глауконита, в которых содержание  $MnO$  — 2,74% ( $Mn$  — 2,13%). Внешне этот марганцово-железистый глауконит не отличается от железосодержащих разновидностей.

Как уже отмечалось выше, глинистая составляющая харьковских отложений рассматриваемой территории представлена в основном минералами из группы монтмориллонита, чаще всего железосодержащими его разновидностями. Коллоидная фракция ( $<0,001$  мм) этих осадков в большинстве случаев характеризуется содержаниями марганца, равными 0,03—0,11%, редко 0,15%. Заметно повышенными концентрациями его отличаются фракции межрудных глин Никопольского месторождения. Так, во фракции  $<0,001$  мм марганец содержится от 0,30 до 1,07%; 0,01—0,001 мм — от 0,04—1,72%, составляя в среднем 0,20%.

При больших увеличениях под микроскопом видно, что рудное вещество (окисные либо карбонатные соединения марганца) нередко тонко рассеяно в глинистой массе межрудных отложений. Поэтому не исключено, что при отмучивании глинистых фракций значительная часть марганца, не входящего в решетку глинистых минералов, была захвачена глинистыми частицами. Так, в некоторых коллоидных фракциях из межрудных отложений подзоны карбонатных марганцовых руд намечается некоторая корреляция повышенных концентраций  $Mn$  и  $CO_2$ , как это видно из приводимой ниже табл. 4.

При этом надо учитывать, что в процессе отмучивания и выпарива-

Содержания MnO и CO<sub>2</sub> (в %) в коллоидных фракциях (< 0,001 мм) межрудных пород подзоны карбонатных руд Никопольского месторождения

Номер образца	MnO	CO <sub>2</sub>	Номер образца	MnO	CO <sub>2</sub>
1374	1,93	2,96	1376	0,24	1,07
1148	1,72	0,52	1144	0,12	0,08
1371	0,88	0,30	2023	0,04	Нет
1375	0,30	0,74	1373	0,03	0,16

ния при накоплении глинистой фракции происходит некоторое окисление марганцевого карбоната. В этом случае, в частности при малых содержаниях CO<sub>2</sub>, корреляционная связь между содержаниями MnO и CO<sub>2</sub> нарушается.

Для того, чтобы оценить содержание марганца в составе собственно глинистого вещества межрудных глинистых пород, из последних выбирались под биноклем все видимые черные окисные соединения марганца. Таким образом, из межрудных глин была удалена подавляющая часть марганцевых выделений, но они не были, тем не менее, очищены от тонкодисперсных, пылевидных выделений окислов марганца. В этих глинах не наблюдалось ни глауконита, ни пирита. И все же результаты анализа этих очищенных межрудных глин показательны.

Как видно из табл. 5, содержание марганца в составе собственно глинистого вещества из межрудных пород не превосходит 0,10—0,13% и вероятнее всего колеблется на уровне 0,08% либо несколько ниже.

Таблица 5

Содержание марганца в собственно глинистом веществе из межрудных пород подзоны окисных марганцевых руд Никопольского месторождения \*

Номер образца	Место взятия образца	Порода	% содержания Mn
1144	Северо-западный участок; шахта 20, I северный штрек	Глина светло-серая с гнездами пиролюзитовых руд . . . . .	0,13
1145	Там же, I восточный штрек	Глина зеленовато-серая, слабопесчаная	0,097
1146	Там же	Глина желтовато-серая из пропластка между пиролюзитово-псиломелановыми рудами . . . . .	0,12
1148	» »	Глины светлые желтовато-серые, содержащие конкреции и линзы пиролюзитово-манганитовых руд . . .	0,08

\* Глинистое вещество межрудных пород предварительно очищено от видимых выделений окислов марганца.

Карбонатные соединения марганца в целом мало характерны для харьковских отложений Южно-Украинского марганцеворудного бассейна, если, разумеется, исключить рудные концентрации в зоне месторождений и их хвосты, протягивающиеся в зону дальнего выклинивания.

В ощутимых количествах карбонаты марганца отмечены лишь в олигоценовых породах зоны дальнего выклинивания, на фоне повышения их общей карбонатности. Например, если среднее содержание CO<sub>2</sub> для глин рассматриваемых отложений Южно-Украинского марганцеворудного бассейна — 0,45%, то для глин зоны дальнего выклинивания — 0,74%. Присутствие даже относительно малых количеств марганца в

карбонатной форме довольно легко диагностируется под микроскопом — при увеличении в 320—480 раз в шлифах отчетливо различимы рассеянные микросферолиты и микроагрегатные выделения манганокальцита и родохрозита, рассеянные в глинисто-глауконитовой основной массе. Рассеянные карбонатные соединения марганца заметно отражаются и в содержаниях  $\text{CO}_2$ , что видно из табл. 6.

Таблица 6

Содержания  $\text{Mn}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{C}_{\text{орг}}$  (в %) в харьковских породах зоны дальнего выклинивания, скв. 5 на северной окраине с. Малая Белозерка

Номер образца	Глубина, м	Порода	Mn	$\text{CO}_2$	$\text{C}_{\text{орг}}$
3233	158,5	Глауконитовый песчаник . . . . .	0,040	0,28	0,17
3234	156,6	Глина зеленовато-серая, тонкая . . . . .	0,051	0,72	0,55
3235	154,0	» » » » . . . . .	0,560	1,02	0,36
3236	145,0	Глина зеленовато-серая . . . . .	0,490	1,86	0,47
3237	137,0	Глина светлая зеленовато-серая . . . . .	0,073	1,82	0,52
3238	130,0	Алевролит зеленовато-серый, глауконитовый	0,033	0,04	0,34
3239	122,0	Глина светлая, алевритовая . . . . .	0,062	0,92	0,53
3240	114,0	Глина зеленовато-серая, алевритовая . . . . .	0,028	0,06	0,42

Увеличение рассеянных концентраций марганца в связи с ростом содержания  $\text{CO}_2$  становится понятным, если обратиться к рассмотрению некоторых физико-химических особенностей формирования марганцовых карбонатов. Если в иловой воде растворено достаточное количество  $\text{CO}_2$  (например, не ниже  $2 \times 10^{-5} - 2 \times 10^{-3}$  М  $\text{CO}_2$ , что соответствует  $88 \times 10^{-2} - 88$  мг/л  $\text{CO}_2$ ), то при pH 7—8 и соответственно при Eh + 0,42 в. и + 0,30 в., либо ниже, ион  $\text{Mn}^{2+}$  будет связываться в форме карбоната при условии, что концентрация  $\text{Mn}^{2+}$  в данном иловом растворе не ниже 0,5—5,0 мг/л (Krauskopf, 1957). Образование карбоната марганца, но не силикатных и тем более не сульфидных его соединений, является при таких условиях наиболее энергетически выгодным, а стало быть и наиболее вероятным процессом.

Содержание марганца в форме сульфидных минералов либо в виде изоморфных примесей к сульфидам железа мало характерно для харьковских отложений Южно-Украинского марганцеводного бассейна. Во-первых, сульфиды марганца—алабандит и гауерит—не были встречены никем из предыдущих исследователей, а также и нами. Это объясняется, по-видимому, тем, что они образуются в обстановке весьма низких Eh и относительно высоких концентраций иона  $\text{S}^{2-}$ , что известно, например, в некоторых черных илах, сложенных главным образом органическим веществом. Например, алабандит является весьма нестойким, легко разлагающимся минералом в условиях относительно более окислительных, чем те, в которых он образовался. Кроме того, нестойкость алабандита по сравнению с моносульфидом железа (веществом также нестойким по сравнению с пиритом — обычным минералом наших осадков) хорошо видна из их растворимостей:

$$\text{MnS} - 3,1 \times 10^{-8} \text{ моль/л; } -\lg[\text{Mn}^{2+}] \times [\text{S}^{2-}] = 14,85$$

$$\text{FeS} - 2,0 \times 10^{-10} \text{ моль/л; } -\lg[\text{Fe}^{2+}] \times [\text{S}^{2-}] = 19,42$$

Концентрация марганца, присутствующего в виде изоморфного иона или примеси в сульфидах железа, по всей вероятности, весьма низка (< 0,001% от породы) и мало сказывается на содержаниях марганца в его главной минералогической форме (для рассеянных концентраций) — глинистом веществе.



## О МИНЕРАЛОГИЧЕСКИХ ФОРМАХ ФОСФОРА В ХАРЬКОВСКИХ ОТЛОЖЕНИЯХ

В рассматриваемых отложениях Южно-Украинского марганцерудного бассейна наиболее распространенными соединениями фосфора, отчетливо диагностирующимися под микроскопом, являются минералы из группы апатита (главным образом курскит, меньше — франклинит, фторапатит), которые присутствуют как в виде костей рыб, псевдоморфоз по спликулам губок и обломкам раковин, так и в форме мельчайших выделений и микростяжений. Распространены эти фосфатные выделения достаточно закономерно: они присутствуют в относительно повышенных количествах в породах зоны дальнего выклинивания; сравнительно часто встречаются в пределах подзоны карбонатных марганцевых руд и редко присутствуют среди харьковских отложений подзоны окисных руд и зоны ближнего выклинивания. Иными словами, содержание фосфатизированных биоморфных остатков увеличивается в направлении от зоны ближнего выклинивания, через зону месторождений к зоне дальнего выклинивания Южно-Украинского марганцерудного бассейна.

Однако помимо микроскопически определяемых минералогических форм фосфора нужно иметь в виду также и иные формы его нахождения, которые не диагностируются даже при самых высоких увеличениях под микроскопом. Например, нередко встречаются породы без каких-либо микроскопических видимых фосфатных соединений, но содержащие тем не менее заметные количества фосфора (0,1—0,3%). Несколько забегаая вперед, можно отметить, что для различных зон Южно-Украинского марганцерудного бассейна кривые распределения фосфора конформно повторяют конфигурацию кривых для  $Fe_{ввл}$ . В экспериментальных работах Де (De, 1961) и Чакраварти и Талибудина (Chakravarti a. Talibudeen, 1961) с определенностью показано, что глинистые минералы сорбируют фосфатные ионы ( $H_2PO_4^-$ ). Не рассматривая в деталях этого сложного физико-химического процесса, попытаемся отметить лишь некоторые его основные стороны:

а) максимальная сорбция фосфата глинистым веществом происходит при низких величинах pH; с возрастанием pH количество сорбируемого фосфата (миллиграмм сорбированного фосфата/грамм глинистого минерала) сокращается;

б) сорбция фосфата увеличивается с возрастанием удельной поверхности глинистого минерала;

в) количество сорбированного фосфата увеличивается с уменьшением отношения кремнезем : сумма полуторных окислов (в частности,  $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ ) для данной минеральной разновидности.

Кроме того, как отмечают Чакраварти и Талибудин, при pH 3—4 фиксация фосфатов происходит главным образом в виде осаждения соединений ряда варисцит — штрэнгит ( $AlPO_4 \cdot 2H_2O - FePO_4 \cdot 2H_2O$ ), а при pH в интервале 5—6 (и, по-видимому, выше, судя по Де, 1961) преимущественно поверхностной сорбцией или осаждением на поверхностную окисную пленку минерала. Удельные поверхности интересующих нас глинистых минералов распределяются следующим образом: каолинит — 10  $m^2/g$ ; глауконит — 50  $m^2/g$ ; монтмориллонит — 800  $m^2/g$  (Chakravarti a. Talibudeen, 1961).

Следовательно, намечающаяся ассоциация рассеянных содержаний фосфора и железа для харьковских отложений может быть объяснена в известной степени явлениями сорбции фосфатных ионов глинистыми коллоидами, которые, как отмечалось, характеризуются заметными содержаниями полуторных окислов.

## ВОПРОСЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ Mn, Fe, P, C<sub>орг</sub> И CO<sub>2</sub> В ХАРЬКОВСКИХ ОТЛОЖЕНИЯХ

Известно, что наиболее объективным способом изображения распределения химических элементов в свитах, толщах или иных стратиграфических подразделениях является построение геохимических карт. Для этого необходима относительно равномерная сеть отбора проб, а следовательно, и весьма значительное количество химических анализов. При разведке Никопольского и Больше-Токмацкого месторождений такого рода данные были получены для рудного пласта, но подрудные и надрудные отложения остались неопробованными, поскольку не представляли промышленного интереса.

Для большей части территории Южно-Украинского марганцерудного бассейна в настоящее время еще нет сколько-нибудь систематически или равномерно разбуренной сети опробования. В течение 1959 и 1960 гг. нам приходилось пользоваться керновым материалом геологосъемочных партий разных разведочных организаций. Собранный материал (отбирались лишь достаточно свежие образцы, пригодные для минералого-геохимических исследований), как показано на схематической карте (см. фиг. 1), несмотря на относительно большое число скважин в зонах ближнего и дальнего выклинивания, все же недостаточен для построения геохимических карт. Скважины расположены на этой территории неравномерно. При таких обстоятельствах представительными характеристиками распределения интересующих нас элементов могут быть средние величины их содержаний для отдельных участков, зон, стратиграфических подразделений и типов пород.

Таким образом, статистической обработке подверглись более 173 анализов проб на Mn, Fe, P, C<sub>орг</sub> и CO<sub>2</sub>; были подсчитаны средние содержания для подрудных, рудовмещающих, надрудных отложений и их стратиграфических эквивалентов для отдельных участков зон, в целом для зон и в общем для бассейна по литологическим типам пород. Для каждой средней величины (генеральной средней —  $\bar{x}_0$  и выборочной средней —  $\bar{x}_i$ ) подсчитывались значения стандартного отклонения ( $\bar{s}_0$ ;  $\bar{s}_i$ ). Методика вычисления этих статистических параметров и их интерпретация изложены в руководствах по математической статистике (Длин, 1958; Солонин, 1960; Смирнов и Дунин-Барковский, 1959 и другие авторы). Однако известно, что средние величины иногда затушевывают, скрывают в себе весьма важные детали, в особенности при неравномерном течении процессов. Чтобы в известной мере избежать этих ошибок, в основу толкования средних величин был положен тщательный анализ поведения составляющих в пределах данной совокупности.

Территорию *зоны ближнего выклинивания* можно разделить на две подзоны, в зависимости от их удаленности от зоны месторождений.

1. Околорудная подзона ближнего выклинивания располагается в непосредственной близости к северному контуру Никопольского месторождения либо к восточному контуру Больше-Токмацкого месторождения. На прилагаемой схематической карте (см. фиг. 1) точки отбора керна материала показаны индексами Пв, Пг, Пд, Пе.

2. Подзона собственно ближнего выклинивания находится к северу (для Никопольского месторождения) и к востоку (для Больше-Токмацкого месторождения) от околорудной подзоны ближнего выклинивания и включает в подавляющем большинстве случаев преимущественно континентальные, приподнятые участки Украинского кристаллического щита. К ней относятся участки Пa и Пб (см. фиг. 1).

Ниже рассматриваются особенности поведения интересующих нас элементов от подзоны собственно ближнего выклинивания, через околорудную подзону ближнего выклинивания к зоне месторождений.

Харьковские отложения на территории подзоны собственно ближнего выклинивания представлены главным образом песчаниками, темно-серыми песками, нередко черными, углистыми, с заметной примесью глауконита и тонкорассеянными кристалликами пирита. Обломочная часть этих пород сложена преимущественно кварцевым материалом, отмечаются спикулы губок и неравномерно пятнистые выделения опала. Глины пользуются на этой территории сравнительно ограниченным распространением и в целом мало характерны. Для иллюстрации приведем два разреза харьковских отложений с данными химических анализов (табл. 7 и 8).

Таблица 7

Разрез харьковских отложений и содержание в них Mn, Fe, P, CO<sub>2</sub> и C<sub>орг</sub>. Подзона собственно ближнего выклинивания. Район Корнауховских хуторов к востоку от Днепродзержинска. Скв. 22 (фиг. 1, Па)

Стратиграфическое подразделение	Глубина, м	Литологическая характеристика и номер образца	Mn	Fe	P	CO <sub>2</sub>	C <sub>орг</sub>
Pg <sup>ol.1</sup> <sub>3</sub> — N <sup>pl</sup>	81,00—84,00	Пески серые, мелкозернистые, тонкие, рыхлые, слабо глинистые. Низы полтавской свиты. Обр. 3206 . . . . .	Нет	0,31	—	—	—
Pg <sup>ol.1.2</sup>	Надрудный эквивалент	84,00—87,00					
	Рудный эквивалент	87,00—93,00 87,00					
		92,50					
		Пески серые со слабым грязно-зеленым оттенком, наблюдается тонкорассеянная примесь глауконита; порода мелкозернистая, глинистая. Обр. 3207	»	0,70	—	Нет	0,46
		Пески серые, мелкозернистые, глинистые, обр. 3208 . . . . . вниз по разрезу с редкими зернами глауконита	0,015	1,08	—	»	—
		Обр. 3209 . . . . .	0,015	3,13	—	»	0,64
Pg <sup>ol.1.3</sup>	Подрудный эквивалент	93,00—94,50					
		Глауконитовые песчаники, крупнозернистые, углистые, рыхлые Обр. 3210 . . . . .	0,015	4,82	—	»	— 0,61
Pg <sup>ol.2</sup> — kv		94,50—96,00					
		Песчаники серые с зеленоватым оттенком, глауконитовые, с редким раковинным детритом, в низах интервала обильным, среди которого преобладают остатки пелеципод. Кровля киевской свиты. Обр. 3211 . . . . .	0,015	4,30	—	»	0,98

Из приведенных разрезов видно, что харьковские отложения обыкновенно с разрывом и грубокластическими породами в основании залегают на киевских (верхнеэоценовых) отложениях. Наиболее высокие содержания Mn, Fe, P и CO<sub>2</sub> отмечаются в нижней половине разреза харьковских отложений, отлагавшихся в мелководной прибрежно-континентальной обстановке во время наступления нижнеолигоценовой трансгрессии. Для верхней половины харьковского разреза характерны относительно низкие концентрации Mn, Fe, P и CO<sub>2</sub>, но высокое содержание C<sub>орг</sub>, присутствующего как в виде тонкорассеянного углистого вещества в породах, так и в виде линз и прослоев бурых углей (табл. 9).

Разрез харьковских отложений и содержания в них Mn, Fe, P, CO<sub>2</sub>, C<sub>орг</sub> (в %);  
подзона собственно ближнего выклинивания (фиг. 1, Пб), скв. 25017 (ГСП 25)

Стратиграфическое подразделение	Глубина. м	Литологическая характеристика и номер образца	Mn	Fe	P	CO <sub>2</sub>	C <sub>орг</sub>
P <sub>g3</sub> <sup>ol1a</sup> —N <sup>pl1t</sup>	68,00—76,60	Суглинки, супеси и пески светло-бежевого, палевого цвета, с линзами охристых глин. Основание полтавской свиты. Песок светло-серый, обр. 3278 . . . . .	0,01	0,33	0,0099	0,52	0,16
	75,60—76,80	Пески темно-зеленоватые, глауконитовые, крупнозернистые; обр. 3279 в нижней части с большим количеством глауконита и спикулями губок. Обр. 3280 . . . . .	0,026	3,48	0,011	0,40	0,94
76,00	0,026		4,35	0,014	0,36	1,31	
76,30	Глины песчано-углистые, с обильными тонкорассеянными спикулями губок, пиритом и редкими зернами глауконита Углистый песок, обр. 3281		Следы	1,56	0,009	0,20	11,70
P <sub>g3</sub> <sup>ol1a</sup> Надрудный эквивалент	76,80—80,00	Угли черные, неслоистые, с остатками углифицированной древесины и линзами песка. Бурый уголь с песком, обр. 3282 . . . . .	Следы	0,33	0,005	0,24	38,90
	77,10		Следы	0,38	0,008	Нет	1,30
	80,00—81,70	Пески темно-коричневые, с тонкорассеянным углистым веществом. Песчаник с углистым веществом Песчаник с углистыми остатками, обр. 3283 . . . . . Песок серо-коричневый, с углистыми остатками, обр. 3284 . . . . .	Нет	0,26	0,003	0,24	1,21
	81,60		Следы	0,38	0,008	Нет	1,30
Рудн. экв.	81,70—84,50	Песчаники темные, серовато-коричневые, углистые, со спикулями губок. Обр. 3285	0,015	1,99	0,003	0,16	1,06
	82,00		0,015	1,99	0,003	0,16	1,06
P <sub>g3</sub> <sup>ol1a</sup> Подрудный эквивалент	84,50—86,00	Песчаники темно-коричневые, гравийные, для верхней половины характерны неокатанные кварцевые зерна, в низах — обломки подстилающих киевских пород, с размывом лежат на подстилающих породах. Гравелит углистый, обр. 3287 . . . . .	0,011	1,51	0,009	0,92	0,91
	84,00		0,011	1,51	0,009	0,92	0,91
P <sub>g3</sub> <sup>ol1a</sup> —kv	86,00—90,00	Глины темно-зеленые, песчаные, с рассеянными зернами глауконита. Кровля киевской свиты. Обр. 3288 . . . . .	0,021	7,88	0,012	0,12	3,62
	84,00		0,021	7,88	0,012	0,12	3,62
	90,00—90,60	Песчаники пятнистые, глауконитовые, с обломками зеленых глин. Песок глауконитовый, обр. 3289 . . . . . В нижней части интервала характерны линзы мергеля со спикулями губок. Глауконитовый песок, обр. 3290 Глина палевая, обр. 3291 Мергель светло-зеленый, с с остатками пеллеципод, обр. 3295	0,03	12,22	0,021	0,24	1,77
	90,50		0,033	14,08	0,024	0,12	1,00
	90,60—99,00		0,010	4,21	0,016	Нет	2,22
	90,70		0,011	4,68	0,014	0,32	0,97
92,50	0,011		4,68	0,014	0,32	0,97	
95,00	0,011	4,68	0,014	0,32	0,97		
99,00	0,011	4,68	0,014	0,32	0,97		

В связи с тем, что среди отложений олигоцена подзоны собственно ближнего выклинивания пески и песчаники резко преобладают над глинами и алевролитами, поэтому данные о содержаниях Mn, Fe, P, CO<sub>2</sub> и C<sub>орг</sub>, приведенные в табл. 9 об алевро-пелитах, отсутствуют. Из сравнения средних содержаний марганца и железа для района восточной и южной окраин Днепродзержинска и района, расположенного к юго-западу от Днепрпетровска (см. фиг. 1, *IIa* и *IIб*), видно увеличение концентраций указанных пяти элементов в южном направлении.

Таблица 9

Средние содержания Mn, Fe, P, CO<sub>2</sub> C<sub>орг</sub> для песчаников харьковских отложений подзоны собственно ближнего выклинивания

Химический компонент	Район Днепродзержинска (фиг. 1, <i>IIa</i> )	Район к юго-западу от Днепрпетровска (фиг. 1, <i>IIб</i> )	Среднее для подзоны
Mn . . . . .	0,008	0,017	0,013
Fe . . . . .	1,44	5,09	3,17
P . . . . .	—	0,012	—
CO <sub>2</sub> . . . . .	—	0,27	—
C <sub>орг</sub> . . . . .	—	1,45	—

Харьковские отложения, развитые в пределах околорудной подзоны ближнего выклинивания (см. фиг. 1, *IIв*, *IIг*, *IIд*, *IIе*), представлены главным образом зеленовато-серыми глинами, нередко глауконитсодержащими, тонкими, по составу преимущественно монтмориллонитовыми, с переменным количеством песчано-алевритовых частиц. В меньшей мере здесь распространены песчаники и алевролиты светло-палевой, зеленовато-серой окраски, ортокварцитового состава, почти всегда глауконитсодержащие. Нередко в нижней части разреза харьковских отложений встречаются выделения и стяжения пиролюзитово-псиломеланового состава, которые можно рассматривать как первые проявления (близ контура рудной залежи) начала рудообразующего процесса. В качестве иллюстрации состава харьковских отложений и поведения в них Mn, Fe, P, CO<sub>2</sub> и C<sub>орг</sub> приведем несколько разрезов для рассматриваемой подзоны (табл. 10, 11, 12).

Из приведенных разрезов харьковских отложений околорудной подзоны ближнего выклинивания видно, что и здесь нижняя часть харьковских отложений характеризуется относительно повышенными содержаниями марганца. Например, в скв. 41 (район нижнего течения р. Соленой) в интервале глубин 36,20—27,90 м содержание марганца в песках основания харьковской свиты достигает 0,055%, а в вышележащих глинах — 0,010—0,248%. Причем в собственно глинистом веществе содержание этого элемента в интервале 24,20—24,80 м составляет (см. табл. 10) 0,011%; но в нем содержатся пленочные выделения и мельчайшие желвачки пиролюзитово-псиломеланового состава. В верхней части разреза по той же скважине содержания марганца в глинах—0,01—0,09%, в песчаниках—0,01% (глубина 24,80—12,40 м).

Близкая картина наблюдается и в околорудной подзоне, расположенной за пределами восточного контура Больше-Токмакского месторождения. В этом случае наблюдается некоторое общее повышение концентраций марганца по направлению к Больше-Токмакскому месторождению (расстояние между скважинами 1015 и 1008 примерно 12 км; см. фиг. 1). Так, для отдаленной от восточного контура месторождения скв. 1015, в которой верхняя часть харьковских отложений срезана предполтавской эрозией, для глин содержания марганца на глубине

Разрез харьковских отложений и содержания в них Mn, Fe, P, CO<sub>2</sub> и C<sub>орг</sub>  
в районе среднего течения р. Соленой (фиг. 1, IIг) скв. 41. Околорудная подзона  
ближнего выклинивания

Стратиграфическое подразделение	Глубина, м	Литологическая характеристика и номер образца	Mn	Fe	P	CO <sub>2</sub>	C <sub>орг</sub>
Pg <sup>01-3</sup> Надрудный эквивалент	12,40—13,90	Глины темно-серые, тонкие, зеленовато-дымчатого оттенка. Обр. 2125 . . . . .	0,03	4,30	0,012	2,18	0,13
	13,90—15,50	Глины светлые, зеленовато-желтые, тонкие, однородные, известковые. Обр. 2126 . . . . .	0,09	2,80	0,006	18,64	0,36
	15,50—18,20	Глины темно-серые, тонкие, пластичные, с выделением гидроокислов железа по пириту . . . . .	—	—	—	—	—
	18,20—18,70	Песчаники светло-серые, белесоватые, мелкозернистые, в верхах интервала содержащие раковинный детрит. Обр. 2128 . . . . .	0,01	0,83	0,006	1,00	0,06
	18,70—24,20	Глины светлые, зеленовато-оливковые, тонкие, пластичные. Обр. 2129 . . . . .	0,03	3,88	0,020	0,32	0,18
Pg <sup>01-3</sup> Рудный эквивалент	24,20—24,80	Глины песчаные, светло-серые, с пятнистыми выделениями и редкими желвачками пирролюзитово-псиломеланового состава. Глина безрудная, обр. 2130 . . . . .	0,011	3,68	0,044	0,06	0,46
	24,80—25,00	Глины зеленовато-серые, песчаные . . . . .	—	—	—	—	—
	25,00—27,90	Глины опоквидные, светло-зеленые, в верхах интенсивно цеолитизированные. Обр. 2132 . . . . .	0,248	2,82	0,021	0,12	0,09
	26,00						
Подрудный эквивалент	27,90—36,20	Пески серые, среднезернистые, в низах алевритовые, с глинами. Основание харьковской свиты. Глина бледно-зеленая, обр. 2133 . . . . . обр. 2134 . . . . .	0,014 0,055	1,27 2,53	0,012 0,018	0,02 4,12	0,25 0,67
	36,20—41,50	Глины темно-серые, с остатками пеллиципод, ракообразных и растительными фрагментами. Кровля бучакской свиты. Обр. 2135 . . . . .	0,040	3,91	0,025	3,24	2,04
Pg <sup>03-b</sup>	41,50—45,30	Глины черные, с остатками ракообразных, в низах с углистыми прослоями. Глина углистая, обр. 2136 . . . . . Сажистый уголь, обр. 2137 . . . . .	0,010 Нет	5,31 6,10	0,025 0,008	0,06 0,50	1,90 13,84

124,0—118,5 м составляет 0,005—0,017%, а в верхах разреза (глубина 118,50—112,00 м) — следы — 0,01%.

В относительно близрасположенной к восточному рудному контуру Больше-Токмакского месторождения скв. 1008 поведение марганца подчиняется примерно тому же закону (повышение концентраций в нижней половине и сокращение в верхней), однако общий уровень содержаний, как видно из табл. 12, заметно выше, чем для отдаленного участка под-

Разрез харьковских отложений и содержания в них Mn, Fe, P, CO<sub>2</sub> и C<sub>орг</sub>.  
Околорудная подзона ближнего выклинивания. Район в 20 км к северо-востоку  
от г. Большой Токмак, скв. 1015 (см. фиг. 1, II д)

Стратиграфическое подразделение	Глубина, м	Литологическая характеристика и номер образца	Mn	Fe	P	CO <sub>2</sub>	C <sub>орг</sub>
Pg <sup>01</sup> <sub>3</sub> -Npit	95,00—112,0	Пески, суглинки, алевролиты палево-серые, нередко зеленоватые. Низы полтавской свиты . . . . .	—	—	—	—	—
Pg <sup>01</sup> <sub>3</sub> -2 Надрудный эквивалент	112,00—118,00	Глины зеленовато-серые, слабоалевритовые, с заметной железистой пятнистостью, на глубине 120—121,0 м охристые. . . . .					
	114,0 118,0	Глина алевритовая, зеленая, обр. 3305 . . . . . Глина серая, обр. 3306 . . . . .	<0,010 Следы	1,94 3,01	0,008 0,015	0,20 0,04	0,03 0,11
Pg <sup>01</sup> <sub>3</sub> -3 Рудный эквивалент	118,00—121,00	Глина светлая, зеленовато-серая, обр. 3307 . . . . .	0,010	2,83	0,009	0,08	Нет
	118,5	Глина зеленовато-серая, алевритовая, с выделениями железистых окислов, обр. 3308 . . . . .	0,017	2,45	0,005	2,24	0,07
	119,5 120,0	Глина зеленовато-серая, алевритовая, обр. 3809 . . . . .	0,013	4,22	0,020	0,16	0,05
Pg <sup>01</sup> <sub>3</sub> -3 Подрудный эквивалент	121,00—129,00	Глины зеленовато-серые, алевритовые, с пятнистыми выделениями гидроокислов железа, нередко глауконитовые. Обр. 3310 . . . . .	0,005	3,09	0,018	Нет	0,07
	121,00	Глина алевритовая, обр. 3311 . . . . .	0,008	1,75	0,013	0,08	0,17
	122,50	Глина глауконитовая, обр. 3312 . . . . .	0,008	4,22	0,035	0,06	0,03
	123,50	Глина темно-зеленая, пятнистая, обр. 3313 . . . . .	0,013	2,60	0,013	0,10	0,19
	124,00	Алевролит светло-серый, обр. 3314 . . . . .	0,005	0,78	0,010	0,12	0,20
	128,00						
Pg <sup>02</sup> <sub>3</sub> -b	129,00—141,00	Глины, алевролиты темно-серые, углистые, с линзами бурых углей. Бучакская свита. . . . .					
	129,00 130,00	Песок углистый, обр. 3315 . . . . . Бурый уголь, обр. 3316 . . . . .	Нет —	0,45 —	0,008 —	0,12 —	— —

зоны. Так, для глин с глубины 59,50—51,00 м содержания марганца составляют 0,067—0,043%, а с глубины 51,00—43,00 м — 0,032%.

Таким образом, в пределах околорудной подзоны выклинивания с отчетливостью намечаются два характерных момента в поведении марганца: а) относительное увеличение концентраций в нижней части разреза по сравнению с верхней и б) постепенное увеличение концентраций по направлению к рудному контуру месторождения.

В целом харьковские отложения данной территории характеризуются средними содержаниями, приведенными в табл. 13.

В связи с тем, что песчано-алевритовые породы имеют весьма ограниченное распространение в пределах рассматриваемой подзоны и раз-

виты лишь в относительно приподнятых участках к северу от рудного контура Ингулецкого и Никопольского месторождений, то удобнее сравнивать средние содержания интересующих нас компонентов в глинах. Концентрации этих компонентов в песчаниках и алевролитах представляют собой сравнительно менее представительные характеристики, которыми, по-видимому, можно пользоваться лишь ориентировочно. Сопоставление средних содержаний в глинах для различных участков околорудной подзоны позволяет сделать следующие выводы.

1. По мере приближения к рудному контуру месторождения концентрация марганца возрастает, оставаясь тем не менее ниже кларковой. Например, точки, показанные на фиг. 1 индексами Пв и Пд, более отдаленные от контура месторождения, характеризуются средними содержаниями марганца соответственно 0,029 и 0,009%, тогда как точки,

Таблица 12

**Разрез харьковских отложений и содержания в них Mn, Fe, P, CO<sub>2</sub> и C<sub>орг</sub>.  
Околорудная подзона ближнего выклинивания, район в 8 км к северу  
от г. Большой Токмак. Скв. 1008 (см. фиг. 1, Пв)**

Стратиграфическое подразделение	Глубина, м	Литологическая характеристика и номер образца	Mn	Fe	P	CO <sub>2</sub>	C <sub>орг</sub>
N <sub>m2</sub> -kgr	26,00—41,00	Пески светло-зеленые, глауконитовые. Караганский горизонт неогена . . . . .	—	—	—	—	—
Pg <sub>3</sub> <sup>ol</sup> -N <sup>pl</sup>	41,00—43,00	Пески палево-серые. Полтавская свита . . . . .	—	—	—	—	—
Pg <sub>3</sub> <sup>ol</sup> -a Надрудный эквивалент	43,00—51,00	Глины темно-зеленые, алевроитовые, с выделениями микрозернистого пирита в виде пятен и прожилков. Обр. 3356 . . . . .	0,032	4,07	0,009	Нет	0,94
	43,5						
	51,00—52,00	Глины алевроитовые, зеленовато-серые, с пятнами гидроокислов железа. Обр. 3355 . . . . .	0,043	3,48	0,016	Нет	0,65
	51,5						
Pg <sub>3</sub> <sup>ol</sup> -a Рудный эквивалент	52,00—56,00	Глины зеленовато-серые, тонкие, с выделениями сгустков пирита. Обр. 3354 . . . . .	0,052	4,25	0,048	Нет	1,07
	55,5						
	56,00—59,50	Глины темные, зеленовато-серые, в верхах со стяжениями мелкозернистого пирита. Глина оливково-зеленая с пиритом, обр. 3353 . . . . .	0,054	4,48	0,025	0,04	0,72
Pg <sub>3</sub> <sup>ol</sup> -b	59,00	Глина темно-зеленая, обр. 3352 . . . . .	0,067	5,01	0,042	Нет	2,37
	59,50—77,00	Песчаники светло-серые, среднезернистые, с прослоями дымчато-серых глин. Углистый песок гравийный, обр. 3351 . . . . .	0,020	0,55	0,008	0,04	0,64
	63,00	В кровле бучакской свиты залегает пласт бурых углей. Песок серый, крупнозернистый, обр. 3350 . . . . .	Следы	1,25	0,022	6,70	0,46
	74,00						
	77,00—104,00	Пески белые, каолиновые, крупнозернистые, с растительными остатками бучакской свиты . . . . .	—	—	—	—	—



Средние содержания Mn, Fe, P, CO<sub>2</sub> и C<sub>орг.</sub> в различных типах харьковских пород околорудной подзоны ближнего выклинивания (см. фиг. 1)

Компонент	Песчаники			Алевриты		Глины				
	Пв	Пг	среднее для подзоны	Пг	среднее для подзоны	Пв	Пг	Пд	Пе	среднее для подзоны
Mn	0,026	0,037	0,029	0,040	0,040	0,029	0,058	0,009	0,049	0,034
Fe	1,59	4,46	2,36	5,38	5,38	2,42	3,58	2,75	4,25	3,13
P	—	0,014	0,014	0,012	0,012	—	0,024	0,012	0,028	0,020
CO <sub>2</sub>	—	2,15	2,15	0,20	0,20	—	0,75	0,40	0,01	0,40
C <sub>орг</sub>	—	0,54	0,54	0,88	0,088	—	0,74	0,07	1,15	0,59

относительно приближенные к рудному контуру, отличаются сравнительно повышенными значениями — Пг—0,058% и Пе—0,049%.

2. Средние содержания железа и фосфора имеют тенденцию поведения, примерно аналогичную марганцу: в относительно отдаленных точках (см. фиг. 1, Пв и Пд) железо соответственно равно 2,42 и 2,75%, тогда как в близрасположенных к месторождению точках (см. фиг. 1, Пг и Пе) концентрация железа соответственно равна 3,58% и 4,25%, а фосфора в точках (фиг. 1, Пд и Пе) соответственно равна 0,012 и 0,028%.

Столь отчетливое повышение рассеянных концентраций марганца в направлении к месторождению позволяет рассматривать околорудную подзону ближнего выклинивания как область, где имело место зарождение относительно повышенных концентраций этого элемента, которые многократно возрастают непосредственно в зоне самого месторождения и приобретают там характер колоссальных накоплений. Иначе говоря, эта подзона является областью «эмбрионального рудообразования» (Страхов, 1960), представляющей то переходное звено, которое связывает область резко пониженных концентраций марганца по сравнению с кларковыми (подзона собственно ближнего выклинивания) и область рудных накоплений.

И все же несмотря на отчетливое увеличение концентраций марганца в околорудной подзоне среднее его содержание заметно ниже кларкового: 0,034% Mn в нашем случае против 0,058% среднего содержания в глинах Русской платформы от синия до четвертичной эпохи (Ронов и Ермишкина, 1959). Следовательно, в этой переходной подзоне, первые эмбриональные проявления рудного процесса (т. е. стратиграфический интервал разреза, с содержаниями марганца выше принятого кларка) резко локализовались на площади и во времени (иными словами в разрезе), что слабо отразилось на средних содержаниях. В связи с отсутствием систематически проведенной, разбуренной сети опробования в настоящее время трудно точно говорить о границах самой околорудной подзоны с подзоной собственно ближнего выклинивания и тем более о ширине полосы эмбрионального рудообразования, которая соединяет ее с зоной месторождения. Можно лишь ориентировочно указать, что ширина такой полосы эмбрионального рудообразования составляет примерно 8—15 км, располагаясь за контуром кондиционного выклинивания рудной залежи. В целом зона ближнего выклинивания характеризуется средними содержаниями, сведенными в табл. 14.

На территории зоны месторождений харьковские отложения подразделяются на подрудные, рудоносные и надрудные. Поэтому выяснение содержаний Mn, Fe, P и других элементов в нерудных осадках кажется на первый взгляд делом несложным. Однако решение воп-

роса о том, как выглядит нерудный геохимический фон, на котором происходило формирование рудных накоплений марганца, сопряжено со многими трудностями. Дело в том, что картина первичного рудообразования в известной мере искажена более поздними эпигенетическими и гипергенными процессами перераспределения рудного вещества.

Таблица 14  
Среднее содержание Mn, Fe, P, CO<sub>2</sub> и C<sub>орг</sub> (в %) в различных типах пород харьковских отложений зоны ближнего выклинивания

Компонент	Песчанки	Алевролиты	Глины	
			всего	без рудных хвостов
Mn	0,017	0,040	0,034	0,026
Fe	2,91	5,38	3,13	3,12
P	0,012	0,012	0,020	0,019
CO <sub>2</sub>	0,61	0,20	0,40	0,42
C <sub>орг</sub>	1,28	0,88	0,59	0,66
Число проб	27	1	26	24

Примечание. Песчаные и алевритовые породы зоны ближнего выклинивания, как правило, не содержат «рудных хвостов».

В частности, в подзоне окисных марганцовых руд наблюдается пятнистая и точечная импрегнированность подрудных и надрудных песков, алевролитов и иногда глин, что связано с деятельностью грунтовых вод. Эта вторичная зараженность нерудных пород довольно хорошо распознается под микроскопом, она носит неравномерный спорадический характер, но существенно искажает истинные величины содержаний марганца, однако мало сказываясь на концентрациях железа и фосфора. Эти обстоятельства требовали внимательного минералогического контроля анализируемых проб, который выражался в том, что из пробы извлекались под бинокляром или иным способом видимые вторичные выделения окислов марганца. Таким способом можно, однако, отобрать значительную часть натечных окисных соединений марганца, но тонкорассеянные в породе карбонаты марганца практически не отделяются. Все это приводит к известному завышению величин содержания марганца во многих породах по сравнению с истинными, неискаженными значениями. Сказанное в особенности справедливо в отношении средних и групповых проб, которые в большинстве случаев загрязнены подобными вторичными марганцовыми выделениями.

Учитывая изложенные выше соображения, рассмотрим несколько разрезов харьковских отложений, охарактеризованных содержаниями в них Mn, Fe, P, CO<sub>2</sub> и C<sub>орг</sub> зоны месторождений, исключив из них условно рудные образования (табл. 15—19).

Подрудные пески и алевролиты (глины довольно редки) характеризуются ортокварцитовым составом и относительной обогащенностью глауконитом. В подзоне окисных марганцовых руд на контакте подрудных песчаников и окисной марганцовой руды наблюдаются обильные выделения гидроокислов железа в виде неправильных натечных и пятнистых образований, пропитывающих, иногда даже цементирующих заметно окисленные глауконитовые пески. Нередко первичное содержание марганца в подрудных отложениях, как уже говорилось, может быть искажено относительно более поздними процессами перераспределения, в частности инфильтрацией этого элемента. Но в тех случаях, когда влияние указанных процессов было сведено к минимуму,

Разрез харьковских отложений и содержание в них Mn, Fe, P, CO<sub>2</sub> и C<sub>орг</sub> (в %).  
Подзона смешанных руд. Никопольское месторождение, Богдановский участок, скв. 1001

Стратиграфическое подразделение	Глубина, м	Литологическая характеристика и номер образца	Mn	Fe	P	CO <sub>2</sub>	C <sub>орг</sub>	
Pg <sub>3</sub> <sup>ol-2</sup>	Надрудные отложения	59,65—65,50 60,00	Глины зеленовато-серые, алевритовые, в верхней половине интервала тонкие, пластичные, более светлые. Обр. 2303 . . . . .	0,018	4,55	0,025	0,24	0,24
		65,50—62,50	Глина темная, зеленовато-серая, обр. 2302 . . . . .	0,035	3,37	0,019	0,18	0,47
	65,50—66,05 66,00	Песчаники серые с зеленоватым оттенком, глинистые, с неправильно пятнистыми выделениями глауконита. Обр. 2301 . . . . .	0,102	9,24	0,073	0,82	0,11	
Рудные отложения	66,05—68,75	Руды карбонатно-манганитовые, в виде кавернозных стяжений среди светло-серых глин						
Pg <sub>3</sub> <sup>ol-2</sup>	Подрудные отложения	68,75—70,65 68,80	Алевриты светло-серые, белесоватые, с неравномерными пятнистыми выделениями гидроокислов железа. Обр. 2299 . . . . .	0,019	1,82	0,020	0,12	0,10
		70,65—73,15	Пески серые с зеленоватым оттенком, мелкозернистые, ортокварцитовые. Обр. 2298 . . . . .	0,040	1,97	0,020	0,30	0,08
		73,15—80,50	Пески серые, светлые, мелкозернистые, ортокварцитовые. Основание харьковских отложений. Обр. 2297 . . . . .	0,040	1,27	0,014	1,96	0,38
Pg <sub>2</sub> <sup>kv</sup>		80,50—83,50	Пески серые с зеленоватым оттенком, глауконитовые, глинистые, переполненные раковинным детритом и редкими углистыми остатками растений. Кровля киевской свиты. Песчаник зеленовато-серый с раковинным детритом, обр. 2296 . . . . .	0,023	3,24	0,032	14,14	0,76
		83,50—86,50	Алевриты глинистые, зеленовато-серые, с обильным раковинным детритом и следами илоедов. Обр. 2295 . . . . .	0,017	3,79	0,029	5,62	1,27
		86,50—89,85	Алевриты глинистые, с зеленым оттенком, в верхней части с редкими остатками пеллеципод. Обр. 2294 . . . . .	0,026	3,80	0,021	2,12	1,02

содержание марганца в подрудных породах, как правило, не превышает следующих величин: в песках — 0,010—0,040%; алевритах — 0,017—0,06%; глинах — 0,032—0,097%. Концентрации железа и фосфора в подрудных отложениях в подавляющем большинстве заметно меньше, чем

в лежащих выше харьковских породах. Средние величины содержаний интересующих нас компонентов приведены в табл. 20.

Рудовмещающие отложения или рудный пласт (в более узком смысле) представляет перемежаемость прослоек, линз, желваков, конкреций или неправильно линзовидных образований рудного марганцового вещества с заметно преобладающими, в большинстве случаев песчано-глинистыми породами. Иными словами, рудный пласт — относительно сложное аутигенное образование, существенно разбавленное терригенным материалом. О степени такого разбавления можно судить, например, по следующим ориентировочным подсчетам: содержание марганца в очищенной от терригенной примеси пиролюзитово-псиломелановой конкреции 50,71%, общее же содержание этого элемента в рудном пласте колеблется от 4,5 — до 36,00%, составляя в среднем по бороздковой пробе от 20,0 до 30,0%.

Таким образом, в относительно богатых участках подзоны окисных руд отношение рудного вещества к нерудному выражается примерно 1:1. Но в целом по месторождению это отношение весьма непостоянно, меняясь от 1:0,5 до 1:10. Не рассматривая строения рудного пласта и состава рудного вещества (это выходит за рамки настоящей работы) уместно еще раз подчеркнуть то, что попытка проследить поведение Mn,

Таблица 16

Разрез харьковских отложений и содержания в них Mn, Fe, P, CO<sub>2</sub> и C<sub>орг</sub> (в %).  
Подзона карбонатных руд. Никопольское месторождение, Сулицкий участок.  
Сважина 112

Стратиграфическое подразделение	Глубина, м	Литологическая характеристика и номер образца	Mn	Fe	P	CO <sub>2</sub>	C <sub>орг</sub>
Pg <sup>ol</sup> -a	Надрудные отложения	35,00—36,30 Глины зеленые с желтоватым оттенком, тонкие Обр. 2063 . . . . .	0,070	5,35	0,030	0,18	0,23
		36,30—38,10 Глины светло-серые, с зеленоватым оттенком, тонкие. Обр. 2062 . . . . .	0,027	4,79	0,025	Нет	0,30
		38,10—41,60 Глины темно-серые, тонкие, с пятнистыми выделениями лимонита по пириту. Глина дымчато-серая, обр. 2061 . . . . .	0,010	4,22	0,018	0,34	0,23
	38,10 Глина дымчато-серая, обр. 2060 . . . . .	0,010	4,20	0,016	0,42	0,39	
	Рудные отложения	41,60—43,00 Марганцовые руды карбонатные, ячеистые, крупножелваковые в зеленовато-серых глинах. Сборная проба . . . . .	20,24	4,77	0,035	21,14	0,18
		43,00—43,20 Пески зеленовато-серые, глауконитовые, мелкозернистые, с редкими стяжениями карбонатов марганца. Обр. 2058 . . . . .	10,41	1,82	0,005	9,56	0,21
Pg <sup>o</sup> -b	43,20—57,50 Пески серые, среднезернистые, глинистые. Кровля буцакской свиты. Обр. 2057 . . . . .	Нет	0,84	0,002	0,08	0,42	
	54,00						
	57,50—58,50 Глины серые, с обильными углистыми растительными остатками. Обр. 2056 . . . . .	0,03	2,52	0,010	0,22	2,09	

Fe, P, CO<sub>2</sub> и C<sub>орг</sub> в нерудных породах сопряжена с весьма серьезными затруднениями, прежде всего с необходимостью исключить рудное вещество из вмещающих пород.

Выше, в разделе о минералогических формах марганца было показано, что в глинистом веществе, очищенном от рудной примеси,

Таблица 17

Разрез харьковских отложений и содержания в них Mn, Fe, P, CO<sub>2</sub> и C<sub>орг</sub> (в %).  
Подзона карбонатных руд. Никопольское месторождение,  
Грушевско-Басанский участок. Скв. 1234

Стратиграфическое подразделение	Глубина, м	Литологическая характеристика и номер образца	Mn	Fe	P	CO <sub>2</sub>	C <sub>орг</sub>
P <sub>Г3</sub> <sup>01-2</sup>	69,85—61,80	Глины темные, зеленовато-серые, в верхней части более чистого зеленовато-серого цвета, тонкие, алевритовые.					
	62,00 69,00	Обр. 2418 . . . . . Обр. 2417 . . . . .	0,026 0,037	4,50 4,34	0,017 0,41	0,12 0,02	0,49 0,75
	69,85—70,50	Пески темно-зеленые с серым оттенком, с обильным глауконитом, рассеянным в гнездах. Обр. 2416 . . . . .	0,096	5,92	0,077	0,14	0,33
P <sub>Г3</sub> <sup>01-2</sup>	70,50—72,00	Марганцовые карбонатные руды, темно-серые, сплошные, ячеистые, с включениями вмещающей зеленовато-серой глинисто-глауконитовой массы. Руда без глинистой массы, обр. 2415—X . . . . .	31,58	0,65	—	31,60	0,19
	72,00—73,90	Песчаники темно-серые, глинистые, с неравномерными включениями марганцового серого пористого карбоната. Сборная проба . . . . . Песчаник темно-серый, глинистый, обр. 2413 . . . . .	4,84 0,195	1,40 3,65	0,018 0,032	6,58 0,12	0,61 0,88
P <sub>Г3</sub> <sup>01-2</sup>	73,90—74,50	Песчаники светло-серые, алевритовые, с зелеными пятнистыми выделениями глауконита Обр. 2412 . . . . .	0,015	1,40	0,013	0,18	0,25
	74,50—89,20	Песчаники серые, мелкозернистые, с неравномерными гнездами глауконита. Обр. 2411 . . . . .	0,016	2,66	0,016	0,16	0,70
	89,20—92,70	Песчаники серые, мелкозернистые, глинистые, с углефицированным растительным детритом. Основание харьковских отложений. Обр. 2410 . . . . .	0,010	2,53	0,019	0,14	3,17
P <sub>Г2</sub> <sup>2-в</sup>	92,70—98,70	Каолиновые породы светло-серые, белесоватые, глинистые. Бучакская свита	—	—	—	—	—

Разрез харьковских отложений и содержания в нем Mn, Fe, P, CO<sub>2</sub> и C<sub>орг</sub> (в %).  
Подзона смешанных руд. Больше-Токмакское месторождение. Скв. 1021  
(расположена в 12 км к северо-западу от г. Большой Токмак)

Стратиграфическое подразделение	Глубина, м	Литологическая характеристика и номер образца	Mn	Fe	P	CO <sub>2</sub>	C <sub>орг</sub>
N <sup>m2</sup> -krq	91,00—100,00	Песчаники глауконитовые, светло-зеленые. Караганский горизонт					
Pg <sub>3</sub> <sup>1-2</sup> Надрудные отложения	100,00—114,50	Глины светло-зеленые с яблочным оттенком, в нижней части алевролитовые, выше — тонкие, голубоватые, с пятнистыми выделениями гидроокислов железа. Глина зеленовато-серая, с пятнами окислов железа, обр. 3349	0,040	6,26	0,047	0,20	0,20
	103,00						
	114,50—116,00	Глины темно-серые с зеленым оттенком, алевролитовые. Обр. 3348	0,037	4,25	0,020	0,38	1,09
	115,30						
	116,00—122,50	Глины зеленовато-серые, темные, алевролитовые. Обр. 3347	0,036	3,56	0,024	0,16	0,58
	117,00						
	122,00	Обр. 3346	0,037	3,10	0,087	0,16	0,71
	122,50—128,00	Глины светлые, зеленовато-серые, тонкие, с черной пятнистостью, представленной окисленным мелкозернистым пиритом и черными пленками гидроокислов железа и марганца. В кровле отмечены мергелистые разности. Глина светлая зеленовато-оливковая, обр. 3345					
	123,00						
	126,00	Глина зеленовато-серая, обр. 3344	0,0796	4,13	0,043	4,74	0,86
	128,00—134,00	Глины светло-зеленые, с тонкой черной вкрапленностью пирита Глина светлая, зеленовато-серая Обр. 3343	0,037	3,38	0,020	0,22	0,55
	131,00						
	134,00—140,00	Глины светлые, зеленовато-серые. Обр. 3342	0,024	3,61	0,030	0,08	0,63
136,00							
140,00—146,00	Глины зеленовато-серые, тонкие, в верхней части встречаются гнезда пирита и редкие остатки хитиновых створок. Глина зеленовато-серая, обр. 3341	0,040	4,42	0,040	Нет	0,48	
140,00							
141,00	Глина зеленовато-серая, с остатками створок, обр. 3340	0,080	3,83	0,040	5,66	0,84	
145,00	Глина зеленовато-серая, тонкая, обр. 3339	0,040	3,96	0,020	0,12	0,91	
Рудные отложения	146,00—150,00	В основании глины темные, зеленовато-серые, с редкими стяжениями марганцевого карбоната; выше — крупножелваковая, карбонатная марганцевая руда, с редкими включениями манганита, заключенная в глинистой массе. Глина зеленовато-серая, надрудная, обр. 3338.	1,75	3,96	0,060	0,64	0,70
	149,00						
	150,00	Глина темно-зеленая, подрудная обр. 3337	0,32	3,83	0,050	0,64	0,70
Pg <sub>2</sub> <sup>3-4</sup> -kv	150,00—155,00	Глины светлые, зеленовато-оливковые, в верхах с темной					

Таблица 18 (окончание)

Стратиграфическое подразделение	Глубина, м	Литологическая характеристика и номер образца	Mn	Fe	P	CO <sub>2</sub>	C <sub>орг</sub>
Pg <sub>2</sub> <sup>3-kv</sup>	154,50	пятнистостью. Киевская свита. Мергель зеленовато-серый, обр. 3334 . . . . .	0,02	3,15	0,017	0,28	0,41
Pg <sub>2</sub> <sup>2-b</sup>	155,00—160,00	Пески глинистые, углистые, с гравийными зернами. Кровля бучакской свиты.					
	159,00	Песок черный, углистый, обр. 3333 . . . . .	0,008	0,58	0,040	Нет	3,97

Таблица 19

Разрез харьковских отложений и содержание в них Mn, Fe, P, CO<sub>2</sub>, C<sub>орг</sub> (в %).  
Подзона карбонатных руд. Больше-Токмакское месторождение. Скв. 1058  
(в 7 км к востоку от Молочанска, см. фиг. 1)

Стратиграфическое подразделение	Глубина, м	Литологическая характеристика и номер образца	Mn	Fe	P	CO <sub>2</sub>	C <sub>орг</sub>
N <sup>m2</sup> -krg	53,00—65,00	Пески светло-зеленые, глауконитовые. Караганский горизонт	—	—	—	—	—
Pg <sub>3</sub> <sup>01-2</sup> Надрудные отложения	65,00—73,00	Глины яблочно-зеленые, песчанистые, с характерной пятнистостью бурых гидроокислов железа . . . . .	—	—	—	—	—
	73,00—80,00	Глины серые с зеленоватым оттенком, алевритовые, со стяжениями пирита.					
	74,00	Обр. 3411 . . . . .	0,071	4,05	0,045	5,12	0,93
	80,00—88,00	Глины светлые, зеленовато-серые, со стяжениями пирита и марказита.					
	82,00	Обр. 3410 . . . . .	0,11	5,00	0,050	7,62	0,78
	88,00—92,00	Глины светлые, зеленовато-серые, слабо алевритовые, с гнездами пирита и марказита.					
	89,00	Обр. 3409 . . . . .	0,11	3,87	0,040	10,58	0,82
	92,00—96,00	Глины темно-зеленые, с оливковым оттенком.					
92,00	Обр. 3408 . . . . .	0,043	5,47	0,030	0,12	0,85	
96,00—109,00	Глины зеленовато-серые, с оливковым оттенком.						
102,00—108,00	Обр. 3407 . . . . .	0,086	5,11	0,035	0,14	0,64	
Рудные отложения	109,00—110,00	Карбонатные марганцовые руды в форме линз и желваков, заключенных в зеленовато-серых глинах	—	—	—	—	—
Pg <sub>2</sub> <sup>2-b</sup>	110,00—136,00	Песчаники светло-серые, дымчатые, гравийные, каолинитовые. Кровля бучакской свиты.					
	113,00	Песчаник серый, гравийный, обр. 3405 . . . . .	Следы	0,29	0,008	Нет	0,14

концентрации Mn составляют 0,08—0,13%; Fe 2,50—2,81%; P — 0,02—0,03%; CO<sub>2</sub> — 0,06—0,58%; C<sub>орг</sub> — 0,11—0,17%.

В подзоне карбонатных марганцевых руд относительно повышенные содержания марганца коррелируются с повышенными концентрациями CO<sub>2</sub>, что видно из вышеприведенных разрезов (см. табл. 15—19) и упоминалось, кроме того, в разделе о минералогических формах марганца.

Таблица 20

Средние содержания Mn, Fe, P, CO<sub>2</sub> и C<sub>орг</sub> (в %) в различных типах пород харьковских подрудных отложений зоны месторождений Южно-Украинского марганцерудного бассейна

Компонент	Песчаники				Алевриты	Глины		
	Ia*	Iб	Iв	Среднее		Ia	Iв	Среднее
Mn	0,040	0,015	0,014	0,027	0,023	0,097	0,32	0,208
Fe	1,62	1,40	1,17	1,45	3,68	3,17	1,17	2,17
P	0,08	0,013	Нет	0,007	0,040	0,030	Нет	0,015
CO <sub>2</sub>	1,13	0,18	0,18	0,65	0,08	0,40	0,18	0,35
C <sub>орг</sub>	0,23	0,25	0,36	0,26	1,32	0,10	0,36	0,23

\* Здесь и дальше в таблицах индексы участков см. на фиг. 1.

Разумеется, проведение границы между рудным веществом и нерудными породами, его содержаниями, имеет весьма условный характер, хотя бы потому, что оба этих компонента рудоносных отложений неразрывно геохимически связаны между собой, по крайней мере начиная с седиментогенеза. Тем не менее можно с уверенностью считать, что несмотря на известную зараженность нерудного вещества марганцем содержание последнего в песчано-глинистых породах повышено крайне незначительно по сравнению с его стратиграфическими эквивалентами из других районов рассматриваемой территории.

С учетом всех оговорок и замечаний о несколько искаженном характере величин концентраций интересующих нас элементов следует отнестись и к приведенной таблице средних содержаний (табл. 21).

Таблица 21

Средние содержания Mn, Fe, P, CO<sub>2</sub> и C<sub>орг</sub> (в %) в рудоносных песчаниках и глинах харьковской свиты зоны месторождений

Компонент	Песчаники			Глины		
	Ia	Iб	Среднее	Ia	Iг	Среднее
Mn	0,02	0,195	0,098	0,110	0,120	0,112
Fe	4,73	3,65	4,19	2,61	1,93	2,44
P	0,030	0,032	0,031	0,023	—	—
CO <sub>2</sub>	0,12	0,12	0,12	0,35	—	—
C <sub>орг</sub>	0,43	0,88	0,65	0,14	—	—

Надрудные отложения зоны месторождений представлены в подавляющем большинстве случаев зеленовато-серыми глинами, нередко с характерным голубовато-оливковым оттенком, что позволяет многим геологам именовать их «яблочно-зелеными». Эти глины представлены минералами из группы монтмориллонита с примесью гидрослюд. Нередко, особенно в нижних частях разреза встречаются выделения глауконита. Песчано-алевритовые породы среди надрудных отложений этой зоны имеют сравнительно меньшее распространение. Они встречаются главным образом в подзоне окисных и смешанных руд. Если вновь



вернуться к рассмотрению основных разрезов зоны месторождений, то обращает внимание несколько особенностей поведения в них Mn, Fe, P, CO<sub>2</sub> и C<sub>орг</sub> (см. табл. 15—19). В подзонах окисных и смешанных руд на контакте с рудным пластом наблюдается резкое обогащение железа в форме глауконита; выше по разрезу содержания железа уменьшаются и в верхних частях снова испытывают тенденцию к увеличению (табл. 15, Никопольское месторождение, Богдановский участок, скв. 1001, глубина 66,05—59,65 м). Подобные изменения концентраций испытывает и фосфор, минералогически ассоциирующий, по-видимому, с железом. Содержание марганца начиная от контакта с рудным пластом к кровле харьковских отложений испытывает в подавляющем большинстве случаев тенденцию к уменьшению от 0,102—0,096 до 0,018—0,040%. Однако на территории Больше-Токмакского месторождения среди надрудных отложений наблюдается резкий скачок в сторону увеличения концентраций марганца до 5,37% (см. табл. 18, скв. 1021), при этом содержание железа составляет 21,25%, а фосфора — 0,14%. Подобное явление имеет на территории Больше-Токмакского месторождения отчетливо региональный характер и прослеживается, как будет показано ниже, в пограничном участке зоны дальнего выклинивания. Все это позволяет рассматривать такое отклонение от намечающейся тенденции как проявление весьма слабого, незавершенного процесса рудообразования (Страхов, 1960) или проявления крайне незначительной и узкорегionalной второй фазы рудообразования, что, вероятно, весьма близко. Концентрации железа и фосфора вверх по разрезу в большинстве случаев заметно увеличиваются. Это хорошо видно на примерах для Сулицкого участка (см. табл. 16), где железо меняется от 4,20 до 5,35%, а фосфор, соответственно, от 0,016 до 0,030%. Для Больше-Токмакского месторождения (см. табл. 18—19) железо содержится от 3,96 до 6,26%, фосфор — 0,020—0,047%. Однако эта тенденция увеличения железа и фосфора к верхам харьковских отложений в ряде случаев имеет заметные отклонения от простой зависимости, что позволяет принять ее лишь в самом общем виде. Ниже приводятся средние содержания интересующих нас компонентов в надрудных отложениях зоны месторождений, что позволит дать общую сравнительную оценку трех подразделений нерудных харьковских отложений зоны месторождений (табл. 22).

Таблица 22

Средние содержания Mn, Fe, P, CO<sub>2</sub> и C<sub>орг</sub> (в %) в различных типах харьковских надрудных пород зоны месторождений

Компонент	Песчаники					Алевролиты		Глины			
	Ia	Iб	Iв	Iг	Среднее	Iв	Среднее	Ia	Iб	Iв	Среднее
Mn	0,102	0,096	0,009	Нет	0,043	0,021	—	0,052	0,032	0,112*	0,095*
										0,047	0,048
Fe	9,24	5,96	1,83	0,76	3,91	2,39	—	4,68	4,42	4,27	4,36
										4,27	4,38
P	0,073	0,077	0,012	—	0,043	0,037	—	0,023	0,028	0,040	0,037
										0,034	0,032
CO <sub>2</sub>	0,82	0,14	0,64	—	0,56	0,20	—	0,35	0,19	1,91	1,45
										0,63	0,48
C <sub>орг</sub>	0,11	0,33	0,06	—	0,14	0,90	—	0,14	0,31	0,69	0,60
										0,65	0,56

\* Содержания показаны дробью, в числителе которой — общие содержания, включая проявления незавершенного рудообразования, в знаменателе — содержания в глинах, без этих проявлений.

Из табл. 22 видно, что повышенным концентрациям марганца в районе Больше-Токмакского месторождения (Глины, Iv) соответствуют повышенные содержания  $\text{CO}_2$ . Это обстоятельство связано с тем, что в разрезе данных надрудных отложений имеются участки «незавершенного рудообразования» (см., например, табл. 18, разрез по скв. 1021). Если исключить из расчетов средних содержаний породы такие участки, то концентрации марганца в подавляющей массе надрудных отложений Больше-Токмакского месторождения будут сравнительно мало отличаться от аналогичных надрудных пород других месторождений рассматриваемой зоны (см. табл. 15—19, 22). Размах средних значений для глин окажется не более 0,01%. Однако существование участков зачаточного рудообразования не сказывается на средних содержаниях железа и сравнительно мало отражается на средних содержаниях фосфора, разница в этих величинах составляет 0,006%. Таким образом, можно полагать, что геохимическая судьба железа и фосфора из надрудных отложений зоны месторождений в общем мало связана с марганцем, который минералогически фиксировался преимущественно в форме карбонатов, тогда как железо и фосфор — в форме силикатов (глаукониты, глинистые минералы). О характере ассоциации железа и фосфора говорилось выше при рассмотрении минералогических форм последнего.

Если попытаться сопоставить средние содержания интересующих нас элементов в разрезе харьковских нерудных пород зоны месторождений, то можно подчеркнуть следующие характерные особенности (см. табл. 15—22).

1. Средние содержания железа и фосфора заметно возрастают вверх по разрезу. Например, в глинах (относительно полно охарактеризованном типе пород) средние концентрации железа равны — в подрудной части разреза 2,17%; в рудоносной — 2,44%; надрудной — 4,38%. В песках наблюдается, примерно, та же картина. Содержания фосфора в надрудных глинах увеличиваются примерно вдвое относительно подрудных глин: 0,032% против 0,015%.

Еще более резкий контраст содержаний фосфора в подрудных, рудоносных и надрудных песках (соответственно 0,007; 0,031; 0,043%). Таким образом, в подрудных и надрудных песчаниках и глинах средние содержания железа и фосфора различаются минимум в два раза:

	Железо, %		Фосфор, %	
	Подрудные	Надрудные	Подрудные	Надрудные
Пески . . . . .	1,45	3,91	0,007	0,043
Глины . . . . .	2,17	4,38	0,015	0,032

2. Основные массы рудных концентраций марганца приурочены к низам харьковских отложений. Процессы вторичного перераспределения этого элемента существенно затушевывают действительную картину его распределения в данных породах. Однако в тех случаях, когда влияние этих процессов можно учесть, видно, что рассеянные концентрации марганца в нерудных, незаряженных марганцем породах убывают вверх по разрезу. В подзоне карбонатных руд повышенным содержаниям рассеянного марганца отвечают повышенные содержания  $\text{CO}_2$ .

3. Средние содержания  $\text{C}_{\text{орг}}$  заметно возрастают вверх по разрезу, в подрудных глинах — 0,23, в надрудных — 0,56.

Территорию *зоны дальнего выклинивания* по характеру поведения в ней Mn, Fe, P,  $\text{CO}_2$  и  $\text{C}_{\text{орг}}$  можно подразделить на две подзоны: а) околорудную подзону дальнего выклинивания, б) подзону собственно дальнего выклинивания.

Околорудная подзона дальнего выклинивания располагается к югу (для полосы Ингулецкое — Никопольское месторож-

Разрез харьковских отложений и содержания в нем Mn, Fe, P, CO<sub>2</sub> и C<sub>орг</sub> (в %).  
Околорудная подзона дальнего выклинивания. Скв. 5, район северо-восточной  
окраины с. Малая Белозерка (см. фиг. 1)

Стратиграфическое подразделение	Глубина, м	Литологическая характеристика и номер образца	Mn	Fe	P	CO <sub>2</sub>	C <sub>орг</sub>
Nm <sub>2</sub> -krg	88,00—93,30	Пески зеленые, глауконитовые. Караганский горизонт . . . . .	—	—	—	—	—
Pg <sub>3</sub> <sup>ola</sup> -N <sup>olt</sup>	93,30—96,60	Пески серые, с фиолетовым оттенком. Полтавская свита, нижняя часть	—	—	—	—	—
Надрудный эквивалент	95,60—98,30	Глины светло-зеленые, яблочно-го оттенка, с пятнами гидроокислов железа. Обр. 3244 . . . . .	0,022	3,84	0,025	0,08	0,23
	96,50						
	98,30—103,90	Алевролиты серые, глинистые, с грязно-зеленым оттенком. Характерны псевдоморфозы пирита и марказита по растительным остаткам. Алевролит серый, обр. 3243 Глина серая, алевритовая, обр. 3242 . . . . .	0,023	3,02	0,026	Нет	0,31
	99,00						
	108,00						
	103,9—117,20	Алевролиты глинистые, зеленовато-серые, с темными выделениями пирита-марказита. В верхней части разреза преобладают глины зеленовато-серые, тонкие. Алевролит с глауконитом и пиритом, обр. 3241 . . . . . Алевролит глинистый, обр. 3240	0,023	5,56	0,028	Нет	0,70
	109,00						
	114,00						
	117,20—120,45	Глины зеленовато-серые . . . . .	—	—	—	—	—
	120,45—128,50	Глины алевритовые, зеленовато-серые, с пятнистыми выделениями глауконита. Обр. 3239.	0,062	5,25	0,042	0,92	0,53
	122,00						
	128,50—132,50	Глины зеленовато-серые, алевритовые, с примесью глауконита. Нередко содержание глауконита столь велико, что порода превращается в глауконититы алевритовой структуры. Глауконититы алевритовый, обр. 3238	0,033	3,79	0,035	0,04	0,34
	130,00						
132,50—148,00	Глины зеленовато-серые, тонкие, с черными сгустками марказита. Обр. 3237 . . . . . Обр. 3236 . . . . .	0,073	6,19	0,053	1,82	0,52	
137,00							
145,00							
Рудный эквивалент	148,00—152,70	Нет керна					
	152,70—157,50	Глины зеленовато-серые, тонкие, с пятнистыми выделениями марказита и редкими остатками мелких створок. Вверх по разрезу окраска глин заметно светлеет. Обр. 3235 . . . . . Обр. 3234 . . . . .	0,051	5,56	0,042	0,72	0,55
	154,00						
156,00							
Подрудный эквивалент	157,50—159,00	Глауконититы и алевролиты существенно глауконитовые, темно-зеленые, с синеватым оттенком. Базальное основание харьковской свиты. Глауконитит . . . . .	0,040	9,44	0,075	0,28	0,17

Таблица 23 (окончание)

Стратиграфическое подразделение	Глубина, м	Литологическая характеристика и номер образца	Mn	Fe	P	CO <sub>2</sub>	C <sub>орг</sub>
Р <sub>62</sub> <sup>с</sup> -kv	159,00—169,70	Алевриты зеленовато-серые, известковые, с рассеянным глауконитом и пиритом. Кровля киевской свиты . . . . .	—	—	—	—	—
	169,70—177,00	Мергели песчанистые, зеленовато-серые, с глауконитом . . .	—	—	—	—	—

дения) и к западу, юго-западу (Больше-Токмакское месторождение) от рудного контура зоны месторождений. Рассматриваемая подзона характеризуется тем, что отложения, стратиграфически эквивалентные рудносным, отличаются повышенными концентрациями марганца по сравнению с ниже- и вышележащими. Иначе говоря, в определенном стратиграфическом интервале околорудной подзоны дальнего выклинивания находит свое отражение угасающий процесс рудообразования. Экономически ценных марганцевых руд здесь нет, но минералогически результаты этого процесса выражены вполне отчетливо. Рассмотрим несколько характерных разрезов этой подзоны (табл. 23, 24).

Разрез по скв. 5 (район северо-восточной окраины с. Малая Белозерка, см. табл. 23) находится от западного контура рудоносности Больше-Токмакского месторождения примерно в 35 км. Харьковские отложения начинаются существенно глауконитовыми песчаниками и алевритами, с размывом залегающими на подстилающих киевских породах. Обращают внимание относительно высокие содержания в них марганца — 0,04%, железа — 9,44% и фосфора — 0,075%. В вышележащей пачке зеленовато-серых глин (глубина 157,50—132,50 м) намечается возрастание содержания марганца от 0,051 до 0,56—0,49%. Наряду с этим элементом заметное увеличение концентраций испытывает CO<sub>2</sub> (от 0,72 до 1,02—1,86%).

Таким образом, в зеленовато-серых глинах более узкого интервала от 154—145 м наблюдается примерно десятикратное возрастание концентраций марганца по сравнению с покрывающими и подстилающими породами. Минералогически это представлено микросферолитами и микроагрегатными выделениями манганокальцита, которые рассеяны в монтмориллонитово-глауконитовой массе глин. Содержания железа и фосфора испытывают в этом интервале сравнительно небольшие колебания: Fe — 5,03—6,19%; P — 0,042—0,053%. Выше по разрезу происходит значительное сокращение концентраций Mn — 0,073% против 0,022% и CO<sub>2</sub> — 1,82% против 0,08% в верхней части. Резких изменений в содержаниях железа и фосфора в этом же интервале не наблюдается.

Сравнивая поведение интересующих нас элементов в рассматриваемом разрезе с разрезами Больше-Токмакского месторождения (см. табл. 18—19) не трудно видеть, что примерно 10—11-метровая пачка глин с повышенными концентрациями в околорудной подзоне (скв. 5) хорошо коррелируется с 2—4-метровым карбонатным марганцерудным пластом. На расстоянии приблизительно 35 км этот пласт карбонатных марганцевых руд, расклиниваясь, постепенно исчезает, разбавляясь глинистым материалом. Далее к юго-западу примерно в 15—20 км от только что рассмотренной скважины 5 (см. табл. 23) располагается скв. 179 (см. табл. 24). В разрезе последней наблюдается во многих отношениях близкая картина. В основании харьковских отложений

Разрез харьковских отложений и содержания в них Mn, Fe, P, CO<sub>2</sub> и C<sub>орг</sub> (в %).  
Околорудная подзона дальнего выклинивания, скв. 179, район с. Малая Белозерка  
(см. фиг. 1)

Стратиграфическое подразделение	Глубина, м	Литологическая характеристика и номер образца	Mn	Fe	P	CO <sub>2</sub>	C <sub>орг</sub>
N <sub>2</sub> <sup>m</sup> -krg	102,00—103,80	Песчаники светло-зеленые, глауконитовые, глинистые. Караганский горизонт. Обр. 2613 . . . . .	0,03	5,15	0,18	Нет	Нет
	103,80—104,30	Песчаники серые, глинистые, в верхней части с примесью глауконита. Обр. 2612 . . . . .	0,02	1,83	0,090	0,08	0,07
Pg <sup>01-2</sup> Надрудный эквивалент	104,30—106,40	Глины зеленовато-серые, с травянисто-яблочным оттенком, тонкие, с пятнистыми выделениями гидроокислов железа. Обр. 2611 . . . . .	0,014	6,49	0,018	Нет	0,13
	106,40—107,30	Глины серые, с зеленовато-дымчатым оттенком, темные, тонкие. Обр. 2610 . . . . .	0,040	5,71	0,025	»	1,01
	107,40—117,20	Глины серые, с грязно-зеленым оттенком, в верхней части алевритовые. Обр. 2609 . . . . .	0,04	3,81	0,030	»	0,46
	107,70						
Pg <sup>01-2</sup> Рудный эквивалент	117,20—134,25	Глины серые, с темным дымчатым оттенком, тонкие, однородные. Обр. 2608 . . . . . Обр. 2607 . . . . .	0,10 0,055	5,64 4,93	0,050 0,045	1,30 0,32	0,60 0,52
	134,25—140,00	Глины дымчато-серые, тонкие, с гнездами глауконита. Обр. 2606 . . . . .	0,04	4,72	0,025	0,42	0,48
Pg <sup>01-2</sup> Подрудный эквивалент	140,00—142,25	Песчаники серые, с неравномернопятнистыми выделениями глауконита, нередко с линзами глауконитов. Песчаник зеленый, глауконитовый, обр. 2605 . . . . . Песчаник серый, с гнездами глауконита, обр. 2604 . . . . .	0,014 0,050	5,78 8,53	0,080 0,064	Нет »	0,12 0,22
	142,25—150,50	Песчаники мелкозернистые, алевриты зеленовато-серые, глауконитовые. Алевролит глауконитовый, обр. 2603 . . . . .	0,014	2,40	0,025	1,56	0,30
	150,50—152,35	Глаукониты, глауконитовые песчаники, среднезернистые, с гравийными зернами, залегают с разрывом на киевских мергелях. Глауконитит, обр. 2602 . . . . .	0,019	3,98	0,030	0,60	0,35
	152,35—162,85	Мергели светлые, зеленовато-серые, в нижней части разреза глинистые, в верхней — песчано-алевритовые. Кровля киевских отложений. Обр. 2601 . . . . .	0,014	2,61	0,018	3,84	0,23
Pg <sup>02</sup> Pg <sup>02</sup> -kv	162,85—170,45	Глины светло-серые, алевритовые, известковистые. Глина светлая, зеленовато-серая	0,017	2,89	0,014	3,56	0,31
	170,45—182,50	Мергели глинистые, светло-зеленые, тонкие, однородные.					

Таблица 24 (окончание)

Стратиграфическое подразделение	Глубина, м	Литологическая характеристика и номер образца	Mn	Fe	P	CO <sub>2</sub>	C <sub>орг.</sub>
P <sub>6</sub> <sup>с</sup> -kv	170,80	Мергель светло-зеленый, обр. 2599 . . . . .	0,014	3,59	0,014	5,92	0,42
	181,00	Мергель зеленовато-серый обр. 2598 . . . . .	0,014	2,96	0,016	4,40	0,42
	182,50—184,00	Мергели светло-зеленые, с обильным раковинным детритом пелеципод и редкими растительными остатками. Обр. 2597 . . . . .	0,014	2,96	0,022	8,45	0,63

с размывом на киевских мергелях и глинах залегают глауконитовые песчаники (глубина 152,35—140 м) с относительно невысокими содержаниями марганца от 0,014—0,050% и CO<sub>2</sub> до 1,56%. Содержания железа и фосфора составляют соответственно 2,40—8,53 и 0,025—0,064%, заметно увеличиваясь кверху. В средней части пачки глин (глубина 140,00—106,40 м), примерно на глубине 120 м, наблюдается несколько повышенное содержание марганца — 0,10% и CO<sub>2</sub> — 1,30%. По направлению к этому максимуму намечается постепенное увеличение концентраций этих двух компонентов (как снизу, так и сверху). Выше этой пачки серых глин (глубина 106,4—103,8 м) наблюдается резкое падение рассеянных концентраций марганца, а количество углекислоты падает ниже определяемого минимума непосредственно сразу же над этим аномальным интервалом разреза. В этом же стратиграфическом участке разреза (глубина 117,20—104,30 м) в поведении железа отчетливо видна тенденция к увеличению концентраций от 3,81 до 6,49% (зеленовато-серые глины), тогда как содержания фосфора на этом же отрезке уменьшаются от 0,030 до 0,018%. Таким образом, в данной окраинной части околорудной подзоны дальнего выклинивания (скв. 179) затухание рудного процесса фиксируется присутствием пласта глин с редкими микросферолитами манганокальцита в нижней части пачки серых глин (мощностью в 33,6 м) с относительно повышенными рассеянными концентрациями марганца (0,04—0,055%, против 0,014% в покрывающих породах). При этом в данном эквиваленте рудного пласта происходит примерно лишь двухкратное обогащение марганцем (в сравнении с вмещающей пачкой). Если в пределах Больше-Токмакского месторождения среднее содержание марганца в пласте карбонатных руд составляет примерно 20—25%, то на расстоянии 25 км в сторону подзоны дальнего выклинивания оно равно 0,49—0,56%, а еще через 15—20 км к юго-западу — 0,10% (см. фиг. 1).

Показанные на примере типичных разрезов околорудной подзоны дальнего выклинивания некоторые тенденции поведения рассматриваемых элементов довольно хорошо согласуются с цифрами средних содержаний для стратиграфических эквивалентов надрудных, подрудных и в целом харьковских отложений этой территории (табл. 25).

В песчаниках и глинах, как видно из табл. 25, подрудных и надрудных отложений отмечается ощутимая разница в средних содержаниях Mn, CO<sub>2</sub> и P. Эти компоненты в надрудных отложениях содержатся в заметно меньших количествах. Для железа в песчаниках намечается обратное соотношение марганца и фосфора (т. е. железа в надрудных песках больше, чем в подрудных), однако в глинах эта разница весьма незначительна и о серьезных различиях средних содержаний говорить трудно.

Средние содержания Mn, Fe, P, CO<sub>2</sub> и C<sub>орг</sub> (в %) в различных типах пород харьковских отложений на участках околорудной подзоны дальнего выклинивания Южно-Украинского марганцевудного бассейна

Компонент	Песчаники			Алевролиты	Глины		
	III а, б	III а, б	Среднее	III а	III а	III а, б	Среднее
	подрудные	надрудные		надрудные	подрудные	надрудные	
Mn	0,035	0,028	0,032	0,027	0,051	0,037	0,38
Fe	4,44	5,38	4,84	3,89	5,56	5,21	5,24
P	0,102	0,078	0,092	0,037	0,042	0,034	0,035
CO <sub>2</sub>	0,81	0,02	0,42	0,04	0,72	0,49	0,51
C <sub>орг</sub>	0,29	0,13	0,22	0,37	0,55	0,56	0,55

В пределах подзоны собственно дальнего выклинивания харьковские отложения характеризуются сравнительно однотипным, преимущественно глинистым составом, относительно большими мощностями и остатками морской фауны Южно-Европейского олигоценового бассейна. Об особенностях распределения Mn, Fe, P, CO<sub>2</sub> и C<sub>орг</sub> в них можно судить по приводимому ниже разрезу (табл. 26, скв. 186). Разрез этот находится в южной части Белозерской магнитной аномалии, примерно в 30 км к юго-западу от с. Малая Белозерка, в пределах северной части Причерноморской впадины.

При анализе вышеприведенного разреза харьковских отложений обращают на себя внимание следующие особенности распределения Mn, Fe, P, CO<sub>2</sub> и C<sub>орг</sub>.

1. Харьковские отложения с размывом залегают на нижележащих отложениях, так же, как и в районах околорудной подзоны дальнего выклинивания, зон месторождений и ближнего выклинивания, причем в основании рассматриваемых отложений обычно располагается базальный пласт глауконитового песка. В пределах северной части Причерноморской впадины общая мощность харьковских пород составляет 112 м.

2. Толщу харьковских отложений можно подразделить на три части:

а) нижняя базальная часть (интервал глубины 200,85—204,85 м) сложена преимущественно глауконитовыми песками, постепенно сменяющимися кверху алевролитами и глинами. Непосредственно на контакте в глауконитовом песке, содержащем частицы нижележащего мергеля, отмечается сравнительно повышенная концентрация марганца — 0,07% по сравнению с вышележащими осадками, в которых этот элемент составляет 0,014—0,03%. Кроме того, в приконтактовом интервале имеют место относительно высокие концентрации фосфора — 0,28% при весьма переменных содержаниях железа, равных 1,97—12,34%;

б) средняя часть разреза (интервал глубины 200,85—130,00 м), по-видимому, стратиграфически эквивалентна рудному пласту зоны месторождений. Этот интервал разреза сложен сравнительно однородными зеленовато-серыми глинами, в нижней части с тонким раковинным детритом, в верхних частях с редкими и мелкими растительными остатками и заметными количествами алевритовой примеси. Породы характеризуются несколько повышенными содержаниями рассеянного марганца (по сравнению с выше- и нижележащими породами), которые почти не опускаются ниже 0,03—0,04%. На этом, так сказать, повышенном фоне отмечаются пласты глин (макроскопически не отличимых от соседних с ними глин) с содержанием марганца от 0,070 до 0,074%. Всего таких

Разрез харьковских отложений и содержания в них Mn, Fe, P, CO<sub>2</sub> и C<sub>орг</sub> (в %).  
Подзона собственно дальнего выклинивания, скв. 186 (район южной части  
Белозерской магнитной аномалии).  
(см. фиг. 1)

Стратиграфическое подразделение	Глубина, м	Литологическая характеристика и номер образца	Mn	Fe	P	CO <sub>2</sub>	C <sub>орг</sub>
N <sub>2</sub> <sup>m</sup> -srm	82,80—90,50	Глины черные, переполненные остатками пеллеципод и гастропод. Сарматский ярус	—	—	—	—	—
	90,50—92,80	Пески зеленовато-серые, светлые, глауконитовые. Караганский горизонт. Обр. 2589 . . . . .	Нет	1,83	0,008	Нет	0,04
Pg <sub>3</sub> <sup>o1-2</sup>	92,80—95,00	Глины светло-серые, зеленоватые, участки песчанистые. Характерны пятнистые выделения пирита и марказита. Кровля харьковских отложений. Обр. 2588 . . . . .	0,019	4,12	0,045	»	0,03
	93,00	Обр. 2588 . . . . .					
	95,00—102,30	Глины светло-серые, тонкие	—	—	—	—	—
	102,30—106,00	Глины серые, светло-серые, с пятнистыми выделениями окислов железа и ходами илоедов. Глина светло-серая, тонкая, обр. 2587 . . . . .	0,021	4,09	0,016	»	0,14
	102,30	Глина светло-серая, тонкая, обр. 2587 . . . . .	0,021	4,09	0,016	»	0,14
	104,00	Глина серая, тонкая, обр. 2586 . . . . .	0,030	6,55	0,080	»	0,12
	105,30	Глина серая, с ходами червей, обр. 2585 . . . . .	0,03	2,82	0,012	»	0,13
	106,00—112,30	Алевролиты серые, глинистые, с пятнистыми выделениями гидроокислов железа и прослойками, переполненными раковинным детритом. Обр. 2584 . . . . .	0,03	2,68	0,012	»	0,14
	106,00	Обр. 2584 . . . . .	0,03	2,68	0,012	»	0,14
	111,00	Обр. 2583 . . . . .	0,04	3,56	0,025	»	0,57
	112,30—130,00	Алевролиты темно-серые, глинистые, неяснослоистые. В верхней части разреза наблюдаются ходы червей и тонкий раковинный детрит. Алевролит серый, обр. 2582 . . . . .	0,03	1,90	0,020	»	0,22
	120,00	Алевролит серый, обр. 2582 . . . . .	0,03	1,90	0,020	»	0,22
123,30	Глина серая, алевритовая, обр. 2581 . . . . .	0,03	2,96	0,025	»	0,47	
Pg <sub>3</sub> <sup>o1-2</sup>	130,00—134,85	Глины, алевролиты серые, с прослоями тонкопесчаного материала. Вверх по разрезу количество алевролитов увеличивается, появляются многочисленные прослои с хорошо сохранившимися остатками пеллеципод. Глина зеленовато-серая, песчаная. Обр. 2580 . . . . .	0,05	2,68	0,035	—	—
	130,00	Обр. 2580 . . . . .	0,05	2,68	0,035	—	—
	132,00	Глина зеленовато-серая, с раковинным детритом, обр. 2579 . . . . .	0,07	3,52	0,080	4,64	0,54
	134,85—145,85	Глины светлые, зеленовато-серые, тонкие, участками обогащенные песчаным материалом и растительными остатками: Обр. 2578 . . . . .	0,04	4,23	0,035	Нет	0,55
	136,00	Обр. 2578 . . . . .	0,04	4,23	0,035	Нет	0,55
	142,00	Обр. 2577 . . . . .	0,055	4,86	0,035	0,48	0,57
145,85—167,70	Глины светло-зеленые, тонкие, нередко алевритовые, с тонкими						



Таблица 26 (продолжение)

Стратиграфическое подразделение	Глубина, м	Литологическая характеристика и номер образца	Mn	Fe	P	CO <sub>2</sub>	Сорг
Pg <sup>ol</sup> <sub>3</sub> Рудный эквивалент	154,00	углефицированными растительными и водорослевыми остатками и гнездами пирита и марказита Глина зеленовато-серая с углестыми частицами, обр. 2575	0,03	3,45	0,032	0,12	0,32
	166,00	Глина зеленовато-серая, обр. 2574	0,04	4,44	0,042	0,18	0,47
	167,70—174,15	Глины светло-зеленые, сероватые, тонкие, с мелкими углефицированными жгутиками водорослевого характера и черными выделениями марказита Обр. 2573	0,074	5,21	0,040	0,80	0,34
	170,00		0,04	4,23	0,035	0,24	0,53
	174,15—183,00	Глины зеленовато-серые, слабо алевритовые, участки с линзами песчаного материала. Глина зеленовато-серая, обр. 2572	0,055	4,86	0,045	0,36	0,30
	175,00						
	181,00	Глина зеленовато-серая, алевритовая обр. 2571	0,07	4,76	0,040	0,36	0,50
	183,00—190,45	Глины зеленовато-серые, в низах интервала алевритовые, выше — тонкие. Обр. 2570	0,04	4,05	0,04	0,24	0,31
	190,45—196,00	Глины зеленовато-серые, в низах интервала с глауконитом и неясными фаунистическими остатками Обр. 2569	0,05	4,86	0,032	0,36	0,62
	193,00						
195,50	Глина с гнездами глауконита и песка, обр. 2568	0,05	4,16	0,02	3,76	0,47	
196,00—200,85	196,50	Глины зеленовато-серые, в нижней части тонкие, с раковинным детритом, выше — алевритовые, с мелкими конкрециями марказита и фосфатов Обр. 2567	0,03	3,77	0,02	3,60	0,70
	198,80	Обр. 2566	0,05	5,43	0,03	0,20	0,47
	200,00	Глина серая с раковинным детритом. Обр. 2565	0,07	4,93	0,032	0,24	0,55
	200,85—204,85	На глубине 204,85 м контакт светло-зеленых киевских мергелей и харьковских песков и глин. На неровной, размытой поверхности киевских мергелей лежит 30-сантиметровый пласт глауконитового песчаника, грубозернистого; выше количество глауконита постепенно убывает.					
	201,00	Глина зеленовато-серая, с гнездами глауконита, обр. 2564	0,03	4,16	0,028	2,60	0,52
203,00	Песок глауконитовый, обр. 2563	0,014	12,34	0,28	0,48	0,77	
	Песок глауконитовый из контакта. Обр. 2562	0,07	1,97	0,28	23,40	0,35	
Pg <sup>ol</sup> <sub>2</sub> -kv	204,85—214,90	Мергели светло-зеленые, почти белые, опоковидные, в нижней части — глинистые. Кровля киевских пород. Обр. 2561	0,03	1,48	0,032	23,10	0,29

Таблица 26 (окончание)

Стратиграфическое подразделение	Глубина, м	Литологическая характеристика и номер образца	Mn	Fe	P	CO <sub>2</sub>	C <sub>орг</sub>
Pg <sub>2</sub> <sup>a</sup> -kv	214,90—218,50	Мергели светло-серые, с зеленоватым оттенком, с прослоями глауконитовой глины. Мергель глинистый, обр. 2560 Глина глауконитовая, обр. 2559	0,04 0,03	1,76 3,31	0,035 0,06	23,40 18,40	0,19 0,19
	218,50—220,50	Глины светлые, зеленоватые, с хитиновыми створками листоногих. Обр. 2558	0,017	3,52	0,020	—	—
	220,50—236,15	Мергели светло-зеленые, глинистые, опоконидные. Мергель светло-зеленый, опоконидный. Обр. 2557 Мергель светло-зеленый, обр. 2556	0,017 0,017	2,96 2,89	0,020 0,020	— 12,50	— 0,35
	236,15—244,15	Мергели светлые, зеленоватосерые, кремнистые. Обр. 2555	0,019	2,96	0,025	12,20	0,29
	244,15—246,70	Мергели светло-зеленые, с обилием песчаных и глауконитовых зерен, остатков раковин пелеципод и др. Мергель зеленый с остатками фауны. Обр. 2554	0,014	2,68	0,040	—	—
	246,70—251,70	Глины серые, с зеленоватым оттенком, тонкие. Кровля бучакских отложений. Обр. 2553	0,014	3,38	0,018	0,10	1,14
Pg <sub>2</sub> <sup>a</sup> -b	251,70—269,13	Алевролиты серые, глинистые, с примесью зерен глауконита и растительных остатков. Содержание глауконита возрастает кверху. Алевролит глауконитовый, обр. 2552 Алевролит серый, глинистый, обр. 2551	Нет »	6,41 4,79	0,014 0,016	Нет »	0,22 0,33
	269,13—278,78	Алевролиты серые, глинистые, с линзами глауконитовых песчанников. Обр. 2550	»	3,10	0,008	»	0,64

аномальных пластов в пределах данного интервала минимум четыре, возможно, при более детальном опробовании их окажется больше. Пласты эти разделены пачками глин также с содержаниями марганца 0,040—0,055%. Содержание углекислоты в этом стратиграфическом интервале меняется от 0,12 до 3,76, заметно убывая вверх по разрезу.

Содержания Fe, P, C<sub>орг</sub> не обнаруживают сколько-нибудь отчетливых тенденций распределения в этой части разреза. Концентрации железа меняются от 3,45 до 5,21%, составляя в среднем примерно 4,20—4,80%, для фосфора — от 0,02 до 0,080%, колеблясь в среднем около 0,035—0,045%;

в) верхняя часть разреза (интервал глубины 134,85—92,80 м) харьковских отложений подзоны собственно дальнего выклинивания представлена преимущественно алевролитами, серыми, глинистыми; в вер-

хах интервала преобладают глины со следами илоедов, с марказитовыми мелкими стяжениями и псевдоморфозами по растительному детриту. В этом интервале наблюдается существенное сокращение концентраций марганца вверх по разрезу от 0,03—0,04% до 0,019%. Характерно отсутствие CO<sub>2</sub>, точнее его содержание ниже определяемого минимума. Содержание железа и фосфора изменяются не столь определенно, как например марганца. Можно лишь отметить, что в верхней части интервала (104,00—92,80 м) содержание железа не опускается ниже 4,09%, тогда как в его нижней части (134,85—104,00 м) не превышает 3,56%.

Для более полной характеристики особенностей распределения Mn, Fe, CO<sub>2</sub> и C<sub>орг</sub> в отложениях подзоны собственно дальнего выклинивания уместно привести нижнюю часть разреза олигоценовых отложений района профиля Одесса — Николаев (табл. 27). Несмотря на то, что эти

Таблица 27

Разрез олигоценовых отложений и содержания в них Mn, Fe, P, CO<sub>2</sub> и C<sub>орг</sub>.  
Подзона собственно дальнего выклинивания. Опорная скважина 28, район  
профиля Одесса — Николаев

Стратиграфическое подразделение	Глубина, м	Литологическая характеристика и номер образца	Mn	Fe	P	CO <sub>2</sub>	C <sub>орг</sub>
Нижний — средний олигоцен (харьковская свита)	206,0—232,0	Песчаники, глинистые алевролиты, зеленовато-серые, глауконитово-слюдистые					
	206,0	Алевролит желтовато-серый, обр. 6120 . . . . .	0,017	3,69	0,018	0,10	0,29
	210,0	Песчаник зеленовато-серый, обр. 6121 . . . . .	0,010	3,79	0,020	Нет	0,34
	230,0	Песчаник серый, глинистый, глауконитовый, обр. 6122 . . .	0,012	3,51	0,015	0,30	0,30
	232,0—249,0	Песчаники светло-зеленые, серые, алевритовые. Обр. 6123 . . . . .	0,010	3,60	0,019	1,20	0,17
	249,0—273,0	Керна нет					
Верхний эоцен (киевская свита)	273,0—276,60	Песчаники светло-серые, зеленоватые, слабо опоквидные. Обр. 6124 . . . . .	0,009	2,12	0,015	0,52	0,79
	276,60—338,0	Мергели зеленовато-серые, светлые, песчанистые, с редкими остатками пелеципод; в нижней части преобладают мергели светлые, тонкие. Мергель песчанистый, с остатками пелеципод, обр. 6125 . . .	0,007	1,58	0,013	1,94	0,16
	289,0	Мергель светлый, тонкий, обр. 6126 . . . . .	0,010	2,34	0,016	6,04	0,30

отложения связаны, по всей вероятности, с иным источником сноса, нежели харьковские породы Южно-Украинского марганцерудного бассейна, в них так же как и в рассматриваемых отложениях района с. Малая Белозерка (см. табл. 26, скв. 186) отмечаются содержания марганца значительно ниже кларковых.

Таким образом, характер распределения двух тесно ассоциирующих компонентов Mn и CO<sub>2</sub> позволяет со значительной вероятностью сопоставить харьковские отложения зоны месторождений с разрезом подзоны собственно дальнего выклинивания. В последнем стратиграфиче-

ский эквивалент рудного пласта характеризуется мощностью 70,85 м, т. е. увеличивается по крайней мере в 20 раз и разубоживается вследствие выклинивания рудных составляющих этого пласта и разбавления глинисто-алевритовым материалом минимум в 300 раз.

Достаточно отчетливо коррелируются также подрудные и надрудные отложения, которым свойственна определенная специфика поведения рассматриваемых компонентов.

В разрезах околорудной подзоны дальнего выклинивания, как и зоны месторождений, надрудные отложения и их стратиграфические эквиваленты характеризуются уменьшением рассеянных содержаний марганца и углекислоты (а во многих случаях фосфора) вверх по разрезу. Подобное поведение этих элементов обусловлено регрессией харьковского моря, наступившей после максимального развития нижнеолигоценовой трансгрессии, ознаменованной накоплением марганцовых руд.

Поскольку в харьковском разрезе подзоны собственно дальнего выклинивания существенно преобладают глины и их разности с примесью алевритовых частиц, то средние содержания интересующих нас компонентов подсчитывались главным образом для этого типа пород (табл. 28).

Таблица 28

Средние содержания Mn, Fe, P, CO<sub>2</sub> и C<sub>орг</sub> в харьковских отложениях подзоны собственно дальнего выклинивания Южно-Украинского марганцерудного бассейна

Компонент	Песчаники		Глины		
	подрудный эквивалент	подрудный эквивалент	эквивалент рудного пласта	надрудный эквивалент	средние по подзоне
Mn	0,014	0,03	0,048	0,038	0,042
Fe	12,34	4,16	4,57	3,70	4,06
P	0,28	0,028	0,032	0,034	0,033
CO <sub>2</sub>	0,48	2,60	1,24	0,43	0,80
C <sub>орг</sub>	0,77	0,52	0,48	0,36	0,41

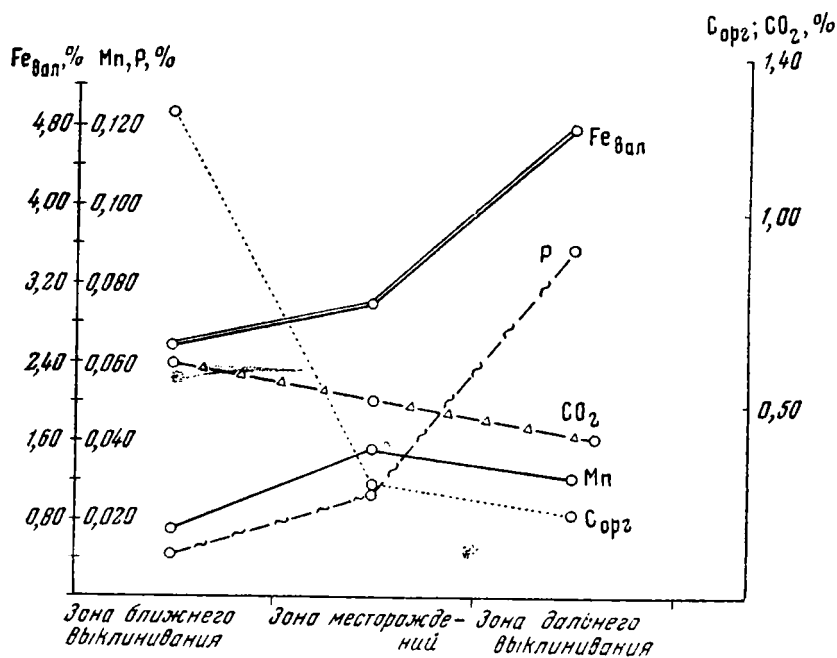
Примечание. Средние содержания алевритовых глин рассчитывались совместно с глинами.

Цифры средних содержаний рассматриваемых компонентов в основном хорошо согласуются с отмеченными особенностями их распределения. Прежде всего, несмотря на сглаженный, выравненный характер средних величин, из табл. 28 видно, что эти содержания марганца в глинистых отложениях, эквивалентных рудному пласту, заметно выше, а концентрации CO<sub>2</sub> в три раза больше, чем в надрудном стратиграфическом эквиваленте. Различия в средних содержаниях фосфора в рудном и надрудном эквивалентах разреза настолько незначительны, что эти цифры можно было бы принять как свидетельство о том, что концентрации данного элемента в разрезе постоянны. Но если вернуться к исходным цифрам, то видно, что содержание фосфора в подавляющей массе проб надрудного интервала разреза лишь в двух случаях превышает величину 0,025% (достигая 0,080%), колеблясь около значений 0,012—0,020%. Таким образом, отдельные аномальные величины дали искаженную среднюю, которая затушевала намечавшуюся закономерность: сокращение концентраций фосфора в отложениях, эквивалентных надрудным, по сравнению с рудоносными, что было видно из ряда разрезов зоны дальнего выклинивания. В отношении средних содержаний железа ситуация во многом сходна с только что рассмотренным случаем для фосфора. На средней цифре содержания железа отразилось появ-

ление в разрезе нескольких слоев глин с аномально низкими содержаниями железа (1,90%). Поэтому судить о тенденциях распределения компонентов в таких случаях можно, исходя из непосредственного изучения данной выборочной совокупности либо расширив эту выборку до такого объема, в котором влияние аномальных концентраций будет незначительным. Иными словами, учитывая особенности распределения Mn, Fe, P, CO<sub>2</sub> и C<sub>орг</sub> в обеих подзонах дальнего выклинивания, можно считать, что средние величины их концентраций для зоны в целом могут быть более представительными (см. сводные таблицы 29—33), нежели несколько искаженные средние содержания рассмотренной подзоны.

### О распределении средних содержаний Mn, Fe, P, CO<sub>2</sub> и C<sub>орг</sub> в харьковских отложениях

Об общем характере распределения Mn, Fe, P, CO<sub>2</sub> и C<sub>орг</sub> в харьковских отложениях (исключив рудные концентрации марганца) Южно-Украинского марганцерудного бассейна можно судить по средним цифрам (табл. 29—34), которые графически изображены на фиг. 10 и 11.

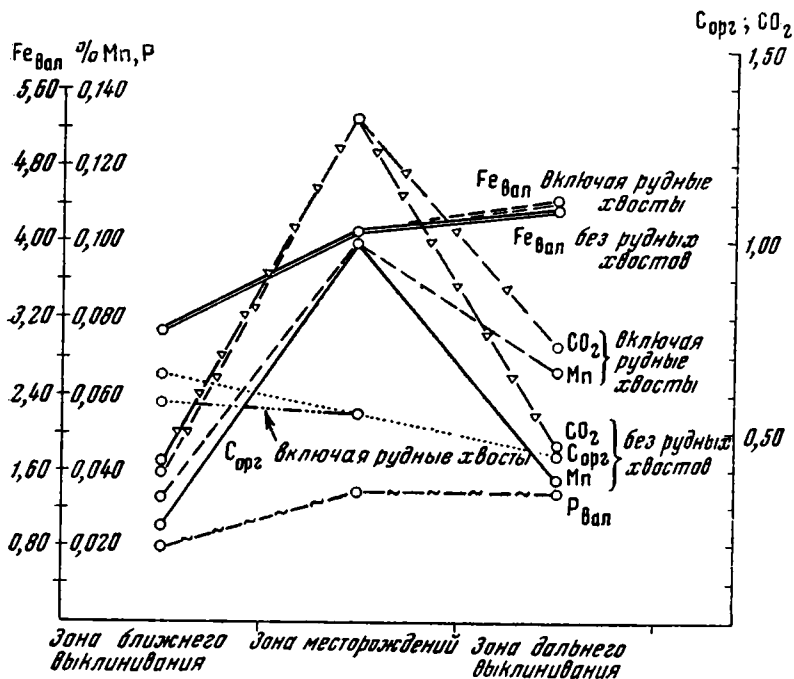


Фиг. 10. Средние содержания Mn, Fe, P, CO<sub>2</sub> и C<sub>орг</sub> в харьковских песчаниках зон ближнего выклинивания, месторождений и дальнего выклинивания Южно-Украинского марганцерудного бассейна. См. текст, стр. 134—140

Следует сразу же оговориться, что алевролиты, являющиеся переходным типом породы между песчаниками и глинами, охарактеризованы относительно небольшим числом образцов и поэтому для них средние содержания рассматриваемых элементов недостаточно представительны. В этом отношении более репрезентативны средние концентрации для песчаников и глин. Кроме того, в зонах ближнего и дальнего выклинивания в разрезах харьковских пород присутствуют прослои, содержащие марганцерудные образования, стратиграфически эквивалентные

рудному пласту месторождения. Для более определенной геохимической характеристики рассматриваемых отложений средние содержания данных компонентов рассчитывались совместно с этими марганцевыми выделениями (рудными хвостами) и без них.

В песчаниках зоны дальнего выклинивания (фиг. 10 и табл. 30) отмечается примерно двукратное возрастание средних содержаний марганца (от 0,017 до 0,032%) по сравнению с зоной ближнего выклинивания. Содержание этого элемента в зоне месторождений несколько выше, нежели в зоне дальнего выклинивания.



Фиг. 11. Средние содержания Mn, Fe, P, CO<sub>2</sub> и C<sub>орг</sub> в харьковских глинах зон ближнего выклинивания, месторождений и дальнего выклинивания Южно-Украинского марганцерудного бассейна. См. текст, стр. 134—140

В увеличении средних концентраций железа (2,61%) и фосфора (0,012%) от зоны ближнего выклинивания к зоне месторождений (Fe—3,07%; P—0,027%) и далее к зоне дальнего выклинивания (Fe—4,84%; P—0,092%) намечается отчетливая парагенетическая связь. По всей вероятности фосфатные ионы сорбировались тонкодисперсными железосодержащими минералами— глауконитами и монтмориллонитами.

Анализ минералогических форм железа показывает, что в южном направлении от северных участков зоны ближнего выклинивания заметно увеличивается роль аутигенных минералов железа и их восстановленность. Содержания органического углерода постепенно убывают в сторону относительно глубоководных мористых участков рассматриваемого бассейна, где в зоне дальнего выклинивания среднее содержание C<sub>орг</sub> примерно в шесть раз ниже, чем в зоне ближнего выклинивания. Однако поведение средних содержаний CO<sub>2</sub>, заметно падающих в сторону моря, остается недостаточно ясным. По-видимому, здесь сказыва-

**Содержание Mn, Fe, P, CO<sub>2</sub> и C<sub>орг</sub> в харьковских песчаных**

Отложения	Зона	Район	Mn				Fe			
			$\Sigma x_i$	$n$	$\bar{x}_i$	$S \bar{x}_i$	$\Sigma x_i$	$n$	$\bar{x}_i$	$S \bar{x}_i$
Подрудные	Месторождений	Западная часть Никопольского месторождения, I а	0,080	2	0,040	—	3,24	2	1,62	0,8367
		Восточная часть Никопольского месторождения, Грушевско-Басанский участок, I б . . . .	0,015	1	0,015	—	1,40	1	1,40	—
		Больше-Токмакское месторождение, I б . . . . .	0,014	1	0,014	—	1,17	1	1,17	—
		Всего для подрудных отложений	0,109	4	0,027	0,0070	5,81	4	1,45	0,09565
Рудовмещающие	Месторождений	Западная часть Никопольского месторождения, I а	0,02	1	0,02	—	4,73	1	4,73	—
		Никопольское месторождение, Грушевско-Басанский участок, I б . . . . .	0,195	1	0,195	—	3,65	1	3,65	—
		Всего для рудовмещающих отложений . . . . .	0,197	2	0,098	0,0873	8,38	2	4,19	0,5398
Надрудные	Месторождений	Западная часть Никопольского месторождения, I а	0,102	1	0,102	—	9,24	1	9,24	—
		Никопольское месторождение, Грушевско-Басанский участок, I б . . . . .	0,096	1	0,096	—	5,92	1	5,92	—
		Больше-Токмакское месторождение, I в . . . . .	0,017	2	0,009	0,0024	3,67	2	1,83	0,1372
		Район Шолохово—Апостолово, I г	Нет	1	Нет	—	0,76	1	0,76	—
		Всего для надрудных отложений	0,125	5	0,043	0,0215	19,59	5	3,91	0,5858
Всего для зоны месторождений			0,431	11	$X_0=0,039$	0,017804	33,78	11	3,07	0,7746
Харьковские нерасчлененные	Ближнего выклинивания	Окрестности Днепродзержинска, II а	0,075	10	0,008	0,0031	14,37	10	1,44	0,4278
		Скв. 25017/25, II б . . . . .	0,158	9	0,017	0,0040	45,83	9	5,09	0,6806
		Апостолово, II в	0,160	6	0,026	0,0081	9,53	6	1,59	0,4183
		Река Соленая, II г	0,075	2	0,037	0,0283	8,92	2	4,46	2,7295
		Всего для зоны ближнего выклинивания . . . . .	0,468	27	$X_0=0,017$	0,0017	78,65	27	$X_0=2,91$	0,33615

## отложения Южно-Украинского марганцевудного бассейна

P				CO <sub>2</sub>				C <sub>орг</sub>			
$\Sigma x_i$	n	$\bar{x}_i$	S $\bar{x}_i$	$\Sigma x_i$	n	$\bar{x}_i$	S $\bar{x}_i$	$\Sigma x_i$	n	$\bar{x}_i$	S $\bar{x}_i$
0,016	2	0,008	0,0774	2,26	2	1,13	1,2884	0,46	2	0,23	0,5477
0,013	1	0,013	—	0,18	1	0,18	—	0,25	1	0,25	—
Нет	1	Нет	—	0,18	1	0,18	—	0,36	1	0,36	—
0,029	4	0,007	<0,0001	2,62	4	0,65	0,2367	1,07	4	0,26	0,0254
0,030	1	0,030	—	0,12	1	0,12	—	0,43	1	0,43	—
0,032	1	0,032	—	0,12	1	0,12	—	0,88	1	0,88	—
0,062	2	0,031	<0,0001	0,24	2	0,12	—	1,31	2	0,65	0,2247
0,073	1	0,073	—	0,82	1	0,82	—	0,11	1	0,11	—
0,077	1	0,077	—	0,14	1	0,14	—	0,33	1	0,33	—
0,024	2	0,012	<0,0001	1,28	2	0,64	0,0840	0,12	2	0,06	0,0102
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,174	4	0,043	0,01581	2,24	4	0,56	0,2881	0,56	4	0,14	0,06021
0,265	10	0,027	0,01536	5,10	10	0,51	0,13153	2,94	10	0,29	0,00076
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,108	9	0,012	0,01154	2,48	9	0,27	0,0999	13,08	9	1,45	0,0707
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,029	2	0,014	<0,0001	4,30	2	2,15	2,7875	1,09	2	0,54	0,1732
0,137	11	X <sub>0</sub> =0,012	0,0002	6,78	11	X <sub>0</sub> =0,61	0,22913	14,17	11	X <sub>0</sub> =1,28	0,1109



Содержания Mn, Fe, P, CO<sub>2</sub> и C<sub>орг</sub> в харьковских песчаных отложениях

Стратиграфическое подразделение	Район	Mn				Fe			
		$\Sigma x_i$	$n$	$\bar{x}_i$	$S \bar{x}_i$	$\Sigma x_i$	$n$	$\bar{x}_i$	$S \bar{x}_i$
Отложения, стратиграфически эквивалентные подрудным	Северная окраина с. Малая Белозерка, III а . . . . .	0,040	1	0,040	—	9,44	1	9,44	—
	Западнее с. Малая Белозерка, скв. 186, III б . .	0,070	1	0,070	—	1,97	1	1,97	—
	Западнее с. Малая Белозерка, скв. 179, III б . .	0,033	2	0,016	<0,0001	6,38	2	3,19	0,9354
	Всего для подрудного эквивалента	0,143	4	0,035	<0,0001	17,79	4	4,44	1,6507
Отложения, стратиграфически эквивалентные надрудным	Западнее с. Малая Белозерка, скв. 179, III б . .	0,020	1	0,020	—	1,83	1	1,83	—
	Западнее с. Малая Белозерка, скв. 179, III б . .	0,064	2	0,032	0,0199	14,31	2	7,15	1,3766
	Всего для надрудного эквивалента	0,084	3	0,028	<0,0001	16,14	3	5,38	1,6196
	Всего для зоны дальнего выклинивания . . . . .	0,277	7	$\bar{X}_0=0,032$	0,0021307	33,93	7	$\bar{X}_0=4,84$	1,1402
	Всего для песчаников Южно-Украинского марганцевого бассейна	1,036	45	0,023	<0,0001	146,36	45	3,25	0,0036

вається то обстоятельство, что песчаники имеют весьма ограниченное распространение в харьковских отложениях подзоны карбонатных руд и зоны дальнего выклинивания. Точнее, они встречаются главным образом в основании разреза и в верхних его частях, практически бескарбонатных, тогда как в зоне ближнего выклинивания песчаники являются преобладающей породой.

Для глин намечаются во многом близкие к песчаникам соотношения в распределении рассматриваемых компонентов (см. табл. 29—34, фиг. 11) вне зависимости от того, будем ли оперировать общими средними содержаниями (включая рудные хвосты) или лишь нерудными породами в строгом смысле (исключая рудные хвосты).

Средние содержания марганца в глинах (без рудных хвостов) обнаруживают отчетливую тенденцию к возрастанию от зоны ближнего выклинивания (0,026%) к зоне дальнего выклинивания (0,038%). Резкое возрастание средних концентраций этого элемента в зоне месторождений несомненно связано с зараженностью рудовмещающих отложений рудным веществом в форме марганцевого карбоната. В этой связи особенно примечательна тесная ассоциация средних содержаний углекислоты и марганца. Содержание железа и фосфора закономерно возрастают от зоны ближнего выклинивания в южном направлении (Fe—3,12→4,11→4,38%; P—0,019→0,035→0,034%). Количество C<sub>орг</sub> в

## зоны дальнего выклинивания Южно-Украинского марганцерудного бассейна

P				CO <sub>2</sub>				C <sub>орг</sub>			
$\Sigma x_i$	$n$	$\bar{x}_i$	$S_{\bar{x}_i}$	$\Sigma x_i$	$n$	$\bar{x}_i$	$S_{\bar{x}_i}$	$\Sigma x_i$	$n$	$\bar{x}_i$	$S_{\bar{x}_i}$
0,075	1	0,075	—	0,28	1	0,28	—	0,17	1	0,17	—
0,280	1	0,280	—	—	—	—	—	0,35	1	0,35	—
0,055	2	0,027	<0,0001	2,16	2	1,08	0,5431	0,65	2	0,32	0,0255
0,410	4	0,102	0,0563	2,44	3	0,81	0,0243	1,17	4	0,29	0,0397
0,090	1	0,090	—	0,08	1	—	—	0,07	1	0,07	—
0,144	2	0,072	0,0292	Нет	—	—	—	0,34	2	0,17	0,0499
0,234	3	0,078	<0,0001	0,08	3	0,02	0,0081	0,41	3	0,13	0,0292
0,644	7	$X_0=0,092$	0,32711	2,52	6	$X_0=0,42$	0,0914	1,58	7	$X_0=0,22$	0,03987
1,046	28	0,037	0,0002	14,40	27	0,53	0,0051	18,69	28	0,66	0,0031

глинах, так же как и в песчаниках, падает по направлению к зоне дальнего выклинивания (0,66→0,56→0,45%).

Столь отчетливое закономерное возрастание средних концентраций Mn, Fe, P и CO<sub>2</sub> по направлению к относительно глубоководным, мористым частям олигоценового бассейна отражает характерную особенность рассеянных концентраций этих компонентов, так как они являются чувствительными индикаторами фациальной обстановки. Это обстоятельство неоднократно подчеркивалось в работах Н. М. Страхова (1948, 1957, 1960; Страхов, Залманзон, Глаголева, 1959). О весьма отчетливой роли марганца как индикатора морских и пресноводных осадков интересные данные приводятся в статье Кейта и Дегенса (1961). В ней указывается, что содержания марганца в морских глинах пенсильванской формации (MnO — 0,80%) примерно в 6,5 раз превышают содержания этого элемента в пресноводных глинах той же формации (MnO — 0,12%).

Подобные соотношения в распределении содержаний марганца в континентально-лагунных и прибрежно-морских осадках гумидного типа на Русской платформе показаны в статье А. Б. Ронова и А. И. Ермишкиной (1959): для песчаников и алевролитов соответственно (MnO — 0,037→0,074%), для глин (MnO — 0,047→0,087%). Иными словами, рассеянные концентрации марганца прибрежно-морских осад-

**Содержания Mn, Fe, P, CO<sub>2</sub> и C<sub>орг</sub> в харьковских алевритовых**

Стратиграфическое подразделение	Зона	Район	Mn				Fe			
			$\Sigma x_i$	$n$	$\bar{x}_i$	$S \bar{x}_i$	$\Sigma x_i$	$n$	$\bar{x}_i$	$S \bar{x}_i$
Подрудные отложения	Месторождений	Никопольское месторождение, западная часть . . . . .	0,069	3	0,023	0,0001	11,04	3	3,68	1,0205
		Больше-Токмакское месторождение	0,043	2	0,021	0,0001	6,78	2	2,39	0,0999
		Всего для зоны месторождений . .	0,112	5	0,022	<0,0001	17,82	5	3,56	0,0391
Надрудный эквивалент	Ближнего выклинивания	Бассейн р. Солоной . . . . .	0,040	1	0,040	—	5,38	1	5,38	—
		Всего для зоны ближнего выклинивания . . . . .	0,040	1	0,040	—	5,38	1	5,38	—
	Дальнего выклинивания	Северная окраина с. Малая Белозерка	0,107	4	0,027	<0,0001	15,58	4	3,89	0,5766
		Всего для зоны дальнего выклинивания . . . . .	0,107	4	0,027	<0,001	15,58	4	3,89	0,5766
		Всего для алевритов Южно-Украинского марганцерудного бассейна	0,259	10	0,026	0,0056	38,78	10	3,88	0,8634

ков испытывают примерно двухкратное возрастание по сравнению с континентально-лагунными осадками.

Существенное сокращение рассеянных концентраций марганца к верхним частям разреза харьковских отложений (см. табл. 7—33) Южно-Украинского марганцерудного бассейна также свидетельствует о фациальном контроле поведения этого элемента. Во вторую половину харьковского века на рассматриваемой территории имела место регрессия олигоценового моря.

Итак, характер поведения рассеянных содержаний Mn, Fe, P, CO<sub>2</sub> и C<sub>орг</sub> в Южно-Украинском марганцерудном бассейне в общем подчиняется известной схеме распределения на фациальном профиле бассейна седиментации (Страхов, 1957). Несмотря на то, что из рассмотрения условно были исключены рудные концентрации марганца, вмещающие отложения оказались все же зараженными рудными выделениями, что отразилось в виде существенного максимума на кривой марганца для зоны месторождений (см. фиг. 10—11, табл. 29—34).

**О СООТНОШЕНИЯХ РАССЕЯННЫХ И РУДНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ МАРГАНЦА В ХАРЬКОВСКИХ ОТЛОЖЕНИЯХ**

Соотношения рассеянных и рудных концентраций марганца представляют интерес главным образом потому, что на основе этих данных можно осветить вопрос о зарождении, кульминации и затухании рудного процесса, его развитии во времени и пространстве.

## отложениях Южно-Украинского марганцерудного бассейна

P				CO <sub>2</sub>				C <sub>орг</sub>			
$\Sigma x_i$	n	$\bar{x}_i$	S $\bar{x}_i$	$\Sigma x_i$	n	$\bar{x}_i$	S $\bar{x}_i$	$\Sigma x_i$	n	$\bar{x}_i$	S $\bar{x}_i$
0,130	3	0,040	0,0192	0,24	3	0,08	0,0199	3,97	3	1,32	0,6135
0,075	2	0,037	<0,0001	0,41	2	0,20	0,0099	1,80	2	0,90	0,5522
0,205	5	0,041	<0,0001	0,65	5	0,13	0,0019	5,77	5	1,17	
0,012	1	0,012	—	0,20	1	0,20	—	0,88	1	0,88	—
0,012	1	0,012	—	0,20	1	0,20	—	0,88	1	0,88	—
0,143	4	0,037	0,0001	0,46	4	0,04	0,0071	1,49	4	0,37	0,0278
0,143	4	0,037	0,0001	0,46	4	0,04	0,0071	1,49	4	0,37	0,0278
0,370	10	0,037	0,0268	1,01	10	0,10	0,0229	8,14	10	0,81	0,1154

Другими словами, следует отметить, каков характер распределения концентраций марганца (как рассеянных, так и рудных) в бассейне, и именно в том стратиграфическом интервале разреза, который соответствует рудному пласту зоны месторождений. Корреляция подрудных, рудоносных и надрудных харьковских отложений достаточно отчетливо проводится по характеру распределения марганца в разрезе (см. табл. 10—26). Во всех частях бассейна участки разреза, эквивалентные рудному пласту, проявляются по относительно повышенным содержаниям марганца по сравнению с вмещающими породами (см. табл. 10—26). В табл. 35, 36 показаны изменения средних содержаний марганца для определенных точек профилей, проведенных вкост простирания Больше-Токмакского и западной части Никопольского месторождений от зоны ближнего выклинивания к зоне дальнего выклинивания (см. фиг. 1). Наряду с этим показаны изменения мощностей рудного пласта и его стратиграфических эквивалентов. На основании этих данных вычислялись величины абсолютных масс марганца, условно принимая, что плотность монтмориллонитовых глин — 2,6; плотность рудной карбонатной массы — примерно 3,0; а рудного псиломеланово-пирролизитового пласта — приблизительно 3,5. Все эти величины наносились на график; по оси ординат в логарифмическом масштабе откладывались средние концентрации марганца рудного пласта и его эквивалентов, величины абсолютных масс марганца в тоннах и мощности, а по оси абсцисс — расстояния между точками на территории бассейна (см. фиг. 1; фиг. 12 и 13). Разумеется, величины плотностей глин и рудного пласта взяты весьма приблизительно для ориентировочной оценки абсолютных масс.

Содержания Mn, Fe, P, CO<sub>2</sub> и C<sub>орг</sub> в харьковских глинистых отложениях зоны месторождений Южно-Украинского марганцевудного бассейна

Отложения	Район	Mn				Fe				P				CO <sub>2</sub>				C <sub>орг</sub>			
		$\Sigma x_i$	n	$\bar{x}_i$	S $\bar{x}_i$	$\Sigma x_i$	n	$\bar{x}_i$	S $\bar{x}_i$	$\Sigma x_i$	n	$\bar{x}_i$	S $\bar{x}_i$	$\Sigma x_i$	n	$\bar{x}_i$	S $\bar{x}_i$	$\Sigma x_i$	n	$\bar{x}_i$	S $\bar{x}_i$
Подрудные	Никопольское месторождение, западная часть, I а . . .	0,097	1	0,097	0,0001	3,17	1	3,17	1,0205	0,030	1	0,030	0,0192	0,11	1	0,11	0,0199	0,10	1	0,10	0,6135
	Больше-Токмакское месторождение, I в . . . . .	0,320	1	0,32	—	1,17	1	1,17	—	нет	1	нет	—	0,18	1	0,18	—	0,36	1	0,36	—
	Всего для подрудных глин . . .	0,417	2	0,208	0,0157	4,34	2	2,17	1,0000	0,030	2	0,015	0,0070	0,29	2	0,14	0,0280	0,46	2	0,23	0,4110
Рудовмещающие	Никопольское месторождение, западная часть . . .	0,330	3	0,110	0,0168	7,83	3	2,61	0,1029	0,070	3	0,023	0,0001	1,06	3	0,35	0,1527	0,42	3	0,14	0,0183
	Район Апостолово — Шолохово . . .	0,120	1	0,120	—	1,93	1	1,93	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Всего для рудовмещающих глин	0,450	4	0,112	0,0001	9,76	4	2,44	0,1029	0,070	3	0,023	0,0001	1,06	3	0,35	0,1527	0,42	3	0,14	0,0183

Нагрудные

Никопольское месторождение, западная часть . . . . .	0,470	9	0,052	0,0179	42,20	9	4,68	0,3829	0,253	9	0,028	0,0033	1,75	9	0,18	0,0333	2,81	9	0,31	0,0745
Никопольское месторождение, Грушевско-Басанский участок . . . . .	0,063	2	0,032	<0,0001	8,84	2	4,42	0,0471	0,058	2	0,029	0,0033	0,14	2	0,07	0,0235	1,24	2	0,62	0,0577
Больше-Токмакское месторождение	0,846	17	0,050	0,0171	69,01	17	4,05	0,2300	0,646	17	0,038	0,0068	14,74	17	0,86	0,3955	11,73	17	0,69	0,0685
Больше-Токмакское месторождение	0,079	2	0,039	0,0141	8,46	2	4,23	0,5522	0,069	2	0,034	0,0141	0,14	2	0,07	0,1199	1,34	2	0,67	0,0141
То же . . . . .	1,994	3	0,664	0,3875	12,60	3	4,20	0,2380	0,244	3	0,081	0,1154	20,32	3	6,77	1,0908	2,62	3	0,87	0,0999
» » . . . . .	0,272	6	0,045	0,0081	29,42	6	4,90	0,2041	0,154	6	0,025	0,0057	0,78	6	0,13	0,0129	3,32	6	0,55	0,1154
» » . . . . .	0,291	3	0,097	0,0163	12,92	3	4,31	0,3511	0,135	3	0,045	<0,0001	23,32	3	7,77	1,5779	2,53	3	0,84	0,0577
Всего для нагрудных глин . . . . .	4,015	42	0,095	0,0149	183,45	42	4,36	0,0255	1,559	42	0,037	0,0018	61,49	42	1,45	0,2490	25,59	42	0,60	0,0061
Всего для глины зоны месторождений . . . . .	4,882	48	0,101	0,0094	197,55	48	4,11	0,0897	1,659	47	0,035	0,0035	62,54	47	1,33	0,3464	26,47	47	0,56	0,0353

Содержания Mn, Fe, P, CO<sub>2</sub> и C<sub>орг</sub> в глинистых харьковских

Стратиграфическое подразделение	Зона	Район	Mn				Fe			
			$\Sigma x_i$	n	$\bar{x}_i$	$S \bar{x}_i$	$\Sigma x_i$	n	$\bar{x}_i$	$S \bar{x}_i$
Нерасчлененные харьковские отложения	Ближнего выклинивания	Апостолово—Шолохово, II в . . . . .	0,230	8	0,029	0,0061	19,40	8	2,42	0,2179
		В 20 км к востоку от г. Большой Токмак, II д . . . . .	0,063	7	0,009	0,0001	19,29	7	2,75	0,3116
		В 8 км к северу от г. Большой Токмак, II е . . . . .	0,248	5	0,049	0,0044	21,29	5	4,25	0,0774
		Бассейн р. Солёной, II г . . . . .	0,030	1	0,03	—	3,88	1	3,88	—
		То же . . . . .	0,259	2	0,129	0,0999	6,50	2	3,25	0,4301
		» » . . . . .	0,064	3	0,021	0,0081	11,13	3	3,71	1,1194
Нерасчленен. харьков. отложен.		Всего по зоне ближнего выклинивания . . . . .	0,894	26	0,034	0,0002	81,49	26	3,13	0,0650
Подрудный эквивалент	Дальнего выклинивания	Северная окраина с. Малая Белозерка, III а . . . . .	0,051	1	0,051	—	5,56	1	5,56	—
Рудовмещающий эквивалент		То же . . . . .	1,050	2	0,53	0,0353	10,41	2	5,20	0,1581
Надрудный эквивалент		» » . . . . .	0,185	4	0,046	0,0122	20,83	4	5,20	0,4899
Рудовмещающий эквивалент		К западу от с. Малая Белозерка, скв. 186, III б . . . . .	0,480	10	0,048	0,0063	45,66	10	4,57	0,1769
		То же . . . . .	0,530	14	0,038	0,0026	51,86	14	3,70	0,3173
Надрудный эквивалент		К западу от сел. Малая Белозерка, скв. 179, III б . . . . .	0,190	6	0,031	0,0070	31,30	6	5,21	0,3807
		Всего по зоне дальнего выклинивания . . . . .	2,486	37	0,067	0,0016	165,62	37	4,47	0,0050
		Всего по глинам Южно-Украинского марганцерудного бассейна, включая рудные хвосты . . . . .	8,262	111	0,074	0,0001	444,66	111	4,00	<0,0001
		Всего по глинам Южно-Украинского бассейна, исключая рудные хвосты . . . . .	4,188	91	0,047	<0,0001	356,57	91	3,92	0,0450

Таблица 33

отложениях Южно-Украинского марганцевудного бассейна

Р				СО <sub>2</sub>				Сорг			
$\Sigma x_i$	n	$\bar{x}_i$	S $\bar{x}_i$	$\Sigma x_i$	n	$\bar{x}_i$	S $\bar{x}_i$	$\Sigma x_i$	n	$\bar{x}_i$	S $\bar{x}_i$
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,088	7	0,012	<0,0001	2,80	7	0,040	0,0312	0,50	7	0,07	0,0188
0,140	5	0,028	0,0077	0,04	5	0,01	0,0064	5,75	5	1,15	0,2828
0,020	1	0,020	—	0,32	1	0,32	—	0,18	1	0,18	—
0,065	2	0,032	0,0099	0,58	2	0,29	0,1731	0,15	2	0,07	0,0158
0,062	3	0,021	0,0081	3,62	3	1,21	1,0645	4,12	3	1,34	0,5627
0,375	18	0,020	0,0011	7,36	18	0,40	0,1643	10,70	18	0,59	0,2353
0,042	1	0,042	—	0,72	1	0,72	—	0,55	1	0,55	—
0,098	2	0,049	<0,0001	2,88	2	1,44	0,3535	0,83	2	0,41	0,0509
0,150	4	0,037	0,0086	2,88	4	0,72	0,4743	2,35	4	0,58	0,1658
0,322	10	0,032	<0,0001	12,40	10	1,24	0,4692	4,81	10	0,48	0,0449
0,484	14	0,034	0,0110	5,24	12	0,43	0,3391	4,79	13	0,36	0,0534
0,193	6	0,032	0,0040	2,04	6	0,34	0,1472	3,20	6	0,53	0,1154
1,289	37	0,034	0,0004	26,16	35	0,74	0,0029	16,53	36	0,45	0,0058
3,323	102	0,032	<0,0001	96,06	100	0,96	0,0070	53,70	101	0,53	0,0302
2,459	82	0,030	<0,0001	36,56	80	0,45	0,0074	42,76	81	0,52	0,0063



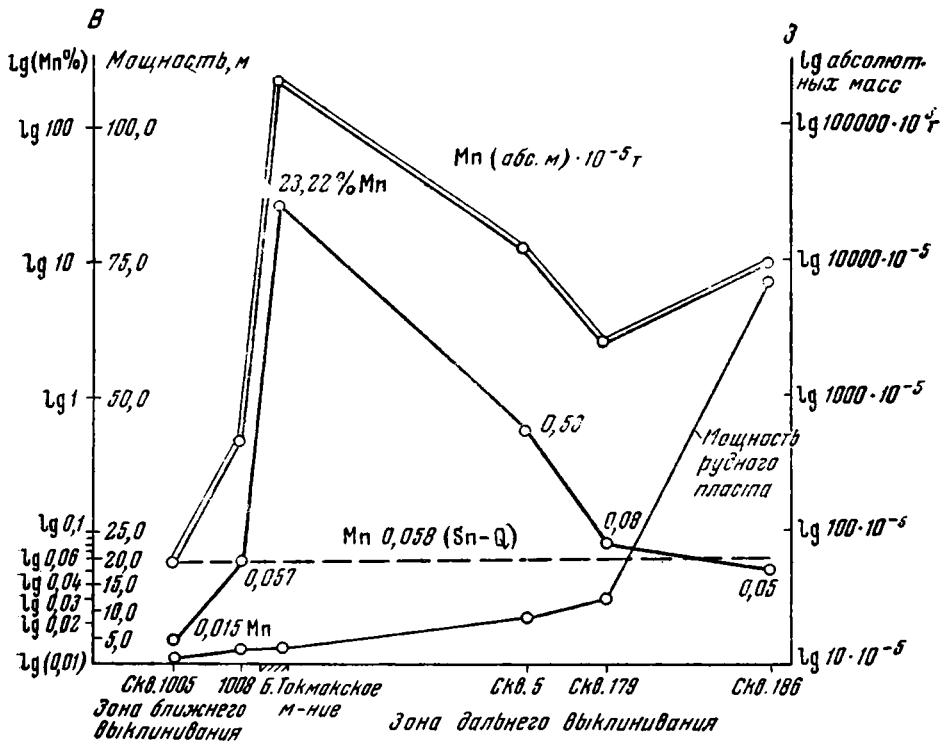
Таблица 34

Средние содержания Mn, Fe, P, CO<sub>2</sub> и C<sub>орг</sub> в харьковских отложениях Южно-Украинского марганцевудного бассейна

Зоны марганцевудного бассейна	Характер нерудных отложений	Песчанники					Число образцов	Алевролиты					Число образцов	Глины					Число образцов
		Mn	Fe	P	CO <sub>2</sub>	C <sub>орг</sub>		Mn	Fe	P	CO <sub>2</sub>	C <sub>орг</sub>		Mn	Fe	P	CO <sub>2</sub>	C <sub>орг</sub>	
Ближнего выклинивания	Включая рудные хвосты	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,034	3,13	0,020	0,40	0,59	26
	Без рудных хвостов	0,017	2,91	0,012	0,61	1,28	27	0,040	5,38	0,012	0,20	0,88	1	0,026	3,12	0,019	0,42	0,66	24
Месторождений		0,039	3,07	0,027	0,51	0,29	11	0,022	3,56	0,041	0,13	1,15	5	0,101	4,11	0,035	1,33	0,56	48
Дальнего выклинивания	Включая рудные хвосты	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,067	4,47	0,034	0,74	0,45	37
	Без рудных хвостов	0,032	4,84	0,092	0,42	0,22	7	0,027	3,89	0,037	0,04	0,37	4	0,038	4,38	0,034	0,47	0,45	25
Всего по бассейну	Включая рудные хвосты	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,074	4,00	0,032	0,96	0,53	111
	Без рудных хвостов	0,023	3,25	0,037	0,53	0,66	45	0,026	3,88	0,037	0,10	0,81	10	0,047	3,92	0,030	0,45	0,52	91



Из табл. 35, 36 и фигур 12, 13 видно, что поведение концентраций марганца в стратиграфическом интервале рудного пласта от зоны ближнего выклинивания через зону обоих месторождений (как Никопольского, так и Больше-Токмакского) подчиняется общим закономерностям. Однако для профиля через Больше-Токмакское месторождение (см. фиг. 12, 13 и 14) большее число пунктов отбора каменного материала



Фиг. 13. Изменение величин концентраций, абсолютных масс (в  $10^{-5}$  г) марганца, мощностей рудного пласта и его стратиграфических эквивалентов вкост простирания рудной полосы Больше-Токмакского месторождения (см. фиг. 1) от зоны ближнего выклинивания через зону месторождений к зоне дальнего выклинивания. Содержания и абсолютные массы марганца показаны в логарифмическом масштабе. См. текст, стр. 140—149.

позволяет точнее оценить характер распределения содержаний марганца, мощность рудного пласта, его эквивалентов и абсолютных масс марганца. Для сравнения на указанных графиках нанесено среднее содержание марганца в глинах (от синия до четвертичного периода) Русской платформы, по А. Б. Ронову и А. И. Ермишкиной (1959), которое составляет 0,075%  $MnO$  или 0,058% марганца. График для полосы пересечения Больше-Токмакского месторождения (табл. 35 и фиг. 12) является более репрезентативным еще и потому, что рудный пласт и его стратиграфические эквиваленты сложены преимущественно глинами, тогда как рудный пласт западной части Никопольского месторождения и его эквиваленты в зоне ближнего выклинивания представлены в значительной мере песчано-алевритовыми породами, а в зоне дальнего выклинивания — в основном глинами.

На графиках (см. фиг. 12, 13, 14) отчетливо показано пространственное развитие рудного процесса. В зоне ближнего выклинивания намечается заметное (примерно четырехкратное) возрастание средних кон-

концентраций марганца от 0,015 до 0,057% на расстоянии около 15 км, затем через 7—15 км уже в зоне месторождений содержания этого элемента резко увеличиваются до 23,22% (среднее для рудного пласта Больше-Токмакского месторождения), т. е. на расстоянии 7—15 км происходит увеличение концентрации марганца по крайней мере в 400 раз (точнее в 407). За пределами зоны месторождений снижение концентраций марганца происходит сравнительно более медленными

Таблица 35

Содержания марганца, мощности рудного пласта и его стратиграфических эквивалентов, абсолютные массы марганца в полосе пересечения Больше-Токмакского месторождения (см. фиг. 1 и 12)

Место взятия образца	Мп, %	h, м	W, 10 <sup>-5</sup> т
Скв. 1015 (20 км к северо-востоку от г. Большой Токмак) . . . . .	0,015	1,5	58,5
Скв. 1008 (8 км к северо-востоку от г. Большой Токмак) . . . . .	0,057	3,0	445,0
Центральная часть Больше-Токмакского месторождения	23,22	3,0	208980,0
Скв. 5 (45 км к западу от г. Большой Токмак) . . . . .	0,53	9,0	12402,0
Скв. 179 (район северной окраины сел. Малая Белозерка) . . . . .	0,08	12,0	2496,0
Скв. 186 (район сел. Большая Белозерка) . . . . .	0,05	69,85	9080,5

Примечание к табл. 35, 36.  $W = h \cdot S \cdot d_p \cdot \frac{\% \text{ Мп}}{100}$ , где W — абсолютные массы в 10<sup>-5</sup> т, h — мощность в м; S — площадь в 1 м<sup>2</sup>; d — удельный вес (условно) глины = 2,6; d<sub>p</sub> — удельный вес (условно) пласта карбонатной марганцевой руды = 3,0.

темпами, примерно через 45 км к западу оно составляет 0,53%, а затем приблизительно через 20 км к западу уменьшается до 0,08% и в 90—100 км от зоны месторождений (скв. 186) содержание марганца падает до 0,05%.

Таблица 36

Содержания марганца, мощности рудного пласта и его стратиграфических эквивалентов, абсолютные массы марганца в полосе пересечения западной части Никопольского месторождения (см. фиг. 1 и 13)

Место взятия образца	Мп, %	h, м	W, 10 <sup>-5</sup> т
Скв. 25017 (II б) . . . . .	0,015	2,0	78,0
Скв. 41 (II г) . . . . .	0,248	2,0	1289,6
Западная часть Никопольского месторождения	27,5	2,9	279 125,0
Скв. 186 . . . . .	0,05	69,85	9080,5

Примечание. d<sub>p2</sub> — удельный вес (условно) пласта окисной марганцевой руды.

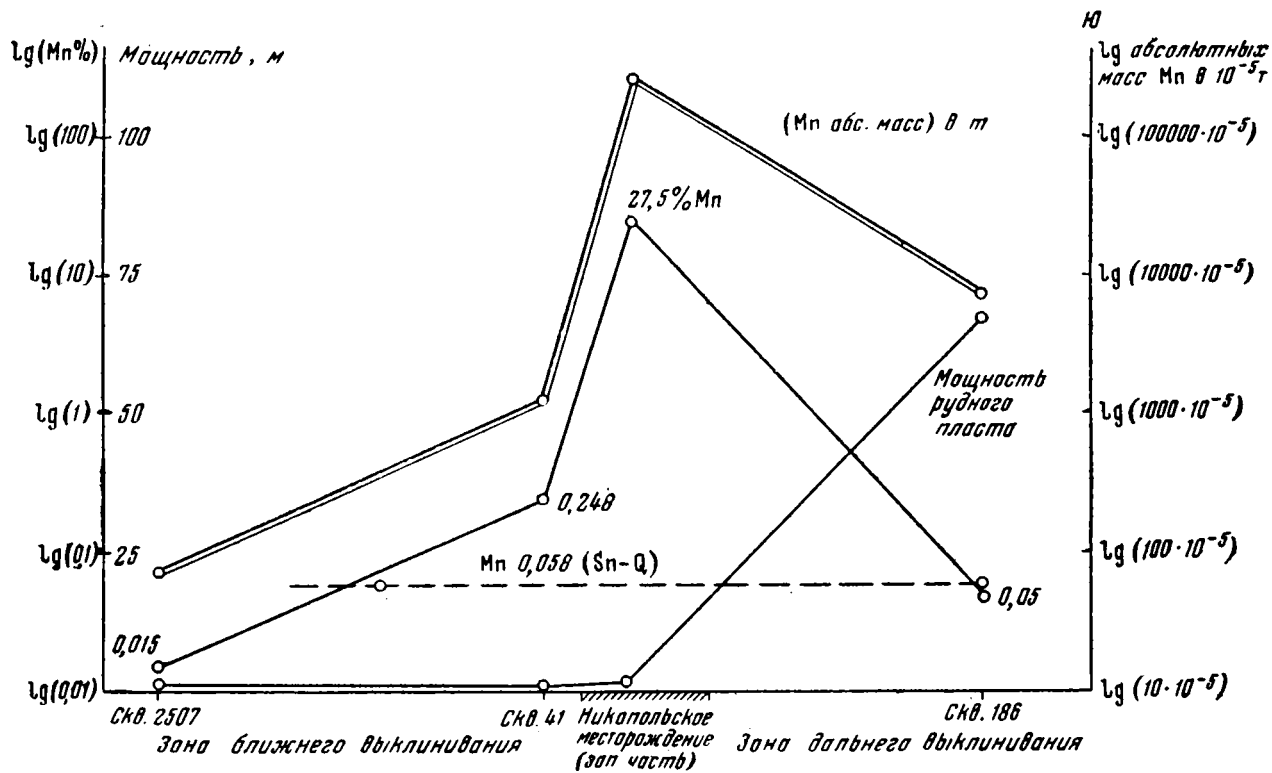
Таким образом, прослеживая распределение концентраций марганца в рудном пласте и его эквивалентах вкост простирания Больше-Токмакского месторождения, не трудно убедиться, что это месторождение располагается на кларковом (либо ниже) фоне в отношении содержания марганца; ореол же рассеяния этого элемента, пространственно

отражающий рождение и затухание рудного процесса в зоне ближнего выклинивания, по-видимому, составляет 7—15 км, а в зоне дальнего выклинивания — порядка 80—100 км. Мощности рудного пласта и его эквивалентов (табл. 35 и фиг. 12) существенно возрастают в сторону Причерноморской впадины от 2—3 м в зонах ближнего выклинивания и месторождений до примерно 70 м в зоне дальнего выклинивания. Абсолютные массы марганца испытывают в общем ту же тенденцию, что и распределение средних содержаний. Однако в зоне дальнего выклинивания при значительном падении концентраций этого элемента и относительно резком возрастании мощностей эквивалента рудного пласта абсолютные массы несколько увеличиваются. Подобные соотношения наблюдаются и для субмеридионального профиля (фиг. 14), проходящего через западную часть Никопольского месторождения.

Следовательно, изложенные данные с очевидностью свидетельствуют, что распределение марганца не только в харьковских отложениях в целом, но и в определенном их стратиграфическом отрезке, соответствующем в зоне месторождений рудному пласту, подчиняется по существу двум законам распределения — кларковому и рудному, тесно связанным между собой. Если рассматривать лишь рассеянные концентрации марганца, то последние подчинены фациальному контролю на профиле от континента к морскому водоему. Рудные же концентрации весьма резко локализируются на этом кларковом фациальном профиле, занимая субаквальный участок южного склона Украинского кристаллического щита, где в нижнем олигоцене господствовали условия солоновато-водной лагуны — морского мелководья. Относительно большая ширина ореола рассеяния рудного материала в зоне дальнего выклинивания по сравнению с ореолом рассеяния зоны ближнего выклинивания (последний меньше примерно в семь-десять раз) обусловлена, по всей вероятности, тем, что в пределах зоны дальнего выклинивания физико-химические условия седиментации и обстановка аккумуляции осадков менялись не столь резко, нежели на границе зон ближнего выклинивания — месторождений. Следует подчеркнуть, что под ореолом рассеяния марганца, понимается та площадь развития эквивалента рудного пласта, в пределах которой содержания этого элемента превышают принятую величину кларка (в нашем случае марганец — 0,058%).

Если рассмотреть распределение средних содержаний в главнейших типах харьковских пород Южно-Украинского марганцерудного бассейна и сопоставить их со средними содержаниями для франкских пород районов Второго Баку (Страхов, Залманзон, Глаголева, 1959) или со средними содержаниями для данных типов пород всего разреза Русской платформы (Sn—Q) (Ронов, Ермишкина, 1959; Ронов, Корзина, 1960), то обращают на себя внимание следующие особенности (табл. 37, фиг. 15).

1. Содержание марганца в харьковских песчаниках несколько выше, чем во франкских (0,023% против 0,010%), но заметно ниже (минимум в два раза), чем в песчано-алевритовых породах (от синия до четвертичного периода) Русской платформы, вне зависимости от их фациальной принадлежности. В отношении глин намечаются иные соотношения: в харьковских глинах марганца несколько меньше, чем во франкских (0,047% против 0,052%) и заметно меньше, чем в глинах Русской платформы (0,058% — среднее для всех фациальных и климатических типов, 0,067 — для прибрежно-морских глин гумидных зон). Алевриты занимают по содержанию в них марганца промежуточное положение между песчаниками и глинами. Однако, если среднее содержание марганца в харьковских глинах рассчитывать включая рудные хвосты, то и в этом случае оно лишь на 0,01% превысит содержание марганца



Фиг. 14. Изменение величин концентраций, абсолютных масс марганца (в  $10^{-5}$  т), мощностей рудного пласта и его стратиграфических эквивалентов вкост простирания рудной полосы западной части Никопольского месторождения (см. фиг. 1) от зоны ближнего выклинивания через зону месторождений к зоне дальнего выклинивания. Содержания и абсолютные массы марганца показаны в логарифмическом масштабе

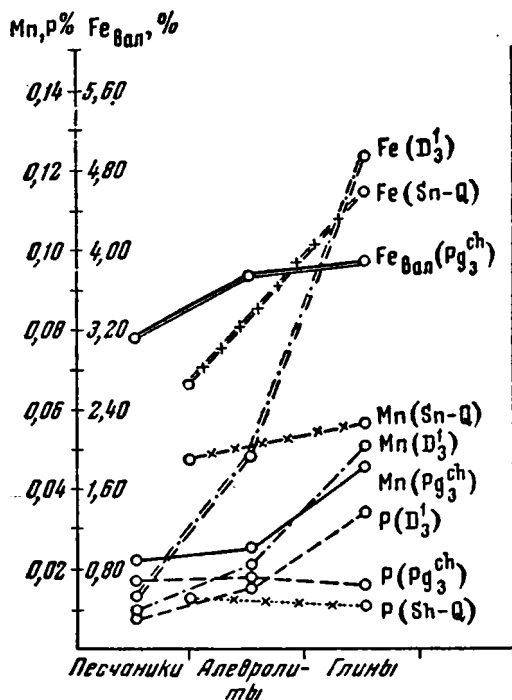
Распределение средних содержаний Mn, Fe, P, CO<sub>2</sub> и C<sub>орг</sub> в главных типах харьковских пород Южно-Украинского марганцерудного бассейна, франских пород Второго Баку и в целом для осадочного чехла Русской платформы

Порода	Место взятия образца	Mn	Fe	P	CO <sub>2</sub>	C <sub>орг</sub>	Число образцов (проб)	Литературный источник	Примечание
Песчаники	Харьковские отложения Южно-Украинского марганцерудного бассейна	0,023	3,25	0,037	0,53	0,66	45	По данным автора	
	Пашийская и поддоманиковая свиты Второго Баку	0,010	0,57	0,016	—	$\frac{0,18}{0,17}$	7	Страхов, Залманзон, Глаголева, 1959	C <sub>орг</sub> для пашийского горизонта Поддоманиковая свита
	Гумидные отложения Русской платформы (от Sp до Q)	0,057 0,049	—	0,021* 0,023	—	—	2720 4101	Ронов, Ермишкина, 1959* Ронов, Корзина, 1960	Прибрежно-морские Все типы фациальных условий
	Отложения всех климатических типов для Русской платформы (от Sp до Q)	0,049	2,73	0,023*	—	—	6361		Пески и алевролиты
Алевролиты	Харьковские отложения Южно-Украинского марганцерудного бассейна	0,026	3,88	0,037	0,10	0,81	10	По данным автора	
	Пашийская и поддоманиковая свиты Второго Баку	0,022	2,00	0,032	—	$\frac{0,40}{0,54}$	17	Страхов, Залманзон, Глаголева, 1959	Пашийская свита Поддоманиковая свита
Глины	Харьковские отложения Южно-Украинского марганцерудного бассейна	0,074 0,047	4,00 3,92	0,032 0,030	0,96 0,45	0,53 0,52	111 91	По данным автора	Включая рудные хвосты Исключая рудные хвосты
	Пашийская и поддоманиковая свиты Второго Баку	0,052	5,44	0,072	—	$\frac{1,63*}{0,61}$	19	Страхов, Залманзон, Глаголева, 1959	Пашийская свита Поддоманиковая свита
	Гумидные отложения Русской платформы (от Sp до Q)	0,067 0,060	—	0,024 0,022	—	—	3795 6675	Ронов, Корзина, 1960	Прибрежно-морские Все типы фациальных условий
	Отложения всех климатических типов Русской платформы (от Sp до Q)	0,058	4,70	0,022	—	—	8883	Ронов, Ермишкина, 1959	

\* Содержания даются для песчано-алевритовых пород.

в прибрежно-морских глинах гумидного типа. Это относительно высокая концентрация для взятого авторами комплекса отложений Русской платформы (табл. 37).

2. Содержание железа в харьковских песчаниках в 5, 7 раза выше, чем во франкских песчаниках Второго Баку, и в 1,2 раза больше, чем в песчано-алевритовых породах (от синия до четвертичных) Русской платформы. Для глин соотношения обратные: в харьковских глинах железа в 1,4 раза меньше, чем во франкских Второго Баку и в 1,2 раза меньше, чем в глинах Русской платформы.



Фиг. 15. Средние содержания Mn, Fe, и P в главнейших типах пород харьковских отложений Южно-Украинского марганцерудного бассейна, франкских отложений районов Второго Баку (Страхов и др., 1959) и разреза осадочного чехла Русской платформы (Ронов и др., 1959, 1960) от синия до четвертичных отложений (объяснения см. в тексте, стр. 149—153)

3. Содержания фосфора в харьковских песчаниках выше, чем во франкских песчаниках Второго Баку и в песчано-алевритовых породах Русской платформы соответственно в 2,3 и 1,6 раза. Для глин соотношения менее определены. Концентрации фосфора в харьковских глинах — 0,030%, это ниже, чем во франкских (0,072%), но выше, чем в глинах Русской платформы (0,022%).

Таким образом, для харьковских нерудных пород Южно-Украинского марганцерудного бассейна характерно, что рассеянные средние концентрации марганца не превышают кларковых содержаний или заметно ниже их. Намечается определенное обогащение железом харьковских песчаников и, наоборот, заметное обеднение этим элементом глин по сравнению с кларковыми величинами. Но, как отмечалось выше, песчаники широко развиты главным образом в пределах зоны ближнего выклинивания и подзоны окисных руд зоны месторождений рассматриваемого бассейна и относительно мало развиты в

подзоне карбонатных руд и в зоне дальнего выклинивания. Следовательно, имеются основания полагать, что значительные массы железа, после весьма недалекого переноса сгружались в Южно-Украинском марганцерудном бассейне седиментации, связываясь в глауконит. Понятно, что в более глубоководных зонах накапливались весьма ощутимые количества железа, по абсолютным массам несомненно многократно превышающие таковые в зоне ближнего выклинивания. Но специфика Южно-Украинского марганцерудного бассейна в отношении распределения железа заключается в том, что в субаквально-континентальной обстановке зоны ближнего выклинивания имело место начало эмбрионального рудообразования железа, которое не получило развития, тогда как ниже по фациальному профилю произошло накопление грандиозных количеств марганцерудных осадков.



Каковы же количественные соотношения масс рудных и рассеянных концентраций марганца и железа в Южно-Украинском бассейне? Какие количества исходных пород (а ими, очевидно, были докембрийские породы Украинского щита) могли дать такие колоссальные накопления марганца и железа? Разумеется, что попытка ответить на эти вопросы может быть сделана лишь в самой общей, приближенной форме, дающей представление об ориентировочных порядках величин, но ни в коей мере о точных цифрах.

Итак, если из состава харьковских отложений Южно-Украинского марганцерудного бассейна исключить рудные концентрации марганца, то, оперируя характерными величинами мощностей и средних содержаний марганца и железа для определенных участков, можно примерно вычислить массы этих элементов в целом для бассейна. Таким образом, подсчитано, что в рассеянных концентрациях в данном бассейне находится около  $743,68 \times 10^6$  т марганца и  $161,18 \times 10^9$  т железа. Далее можно с известной условностью принять, что массы рудных концентраций Никопольского месторождения (западная и восточная части) составляют минимум  $340,2 \times 10^6$  т, а Больше-Токмакского месторождения —  $384,3 \times 10^6$  т. Допустим, что Никопольское месторождение является останцом, уцелевшим от постолigoценовых эрозий; такими же останцами могут быть многочисленные рудопроявления в районе Апостолово, небольшое Ингулецкое месторождение и ряд других реликтов этой обширной марганцерудной полосы, широтно протягивающейся вдоль южного склона Украинского кристаллического щита на 250 км от Кривого Рога до устья р. Конки.

По существу это допущение вполне реально, оно подтверждается многочисленными фактами и требует лишь уточнений первичных границ развития марганцерудных осадков, аккумуляция которых контролировалась формами рельефа фундамента и абсолютными отметками подошвы рудного пласта.

М. Ф. Носовский (1959) и В. И. Грязнов (1960<sub>1</sub>) с определенностью утверждают следующее: «Геологическими исследованиями твердо установлено, что зона олигоценового рудообразования сплошь окаймляла кристаллический массив на 250-километровом отрезке от р. Ингульца до юго-западной окраины Приазовского массива» (Грязнов, 1960<sub>1</sub>, стр. 165). Следовательно, можно допустить, что Никопольское месторождение представляет относительно небольшую часть (примерно 20—50%) этой некогда сплошной полосы (фиг. 16). Тогда величины масс рудных концентраций марганца для этой широтной полосы составят соответственно примерно  $1701,0 \times 10^6$  т Мп либо  $680,4 \times 10^6$  т, Мп, а для всего Южно-Украинского марганцерудного бассейна (включая и Больше-Токмакское месторождение — южное ответвление от этой широтной рудной полосы) —  $2085,3 \times 10^6$  т, Мп, либо  $1020,6 \times 10^6$  т Мп. В этом случае отношение масс рассеянных концентраций к массам рудных концентраций марганца составляет для нашего бассейна примерно 0,36 либо 0,73 ( $M_{\text{расс}}/M_{\text{рудн}}$ ), а процентное содержание масс марганца рассеянных концентраций от общих масс марганца (рудные плюс рассеянные) составит 26,28% либо 42,15%. Однако эти цифры могут быть справедливы лишь в известной мере для рассматриваемого марганцерудного бассейна, южная граница которого проведена условно. Если же в состав этого бассейна включить все олигоценовые отложения Причерноморской впадины, то соотношения масс марганца рассеянных и рудных концентраций изменятся на обратные. В самом деле, как показано на фиг. 12, для эквивалентов рудного пласта при падении рассеянных концентраций марганца ниже кларка в южной части зоны дальнего выклинивания, абсолютные массы этого элемента заметно возрастают благодаря увеличению мощности стратиграфического интер-



Фиг. 16. Схема размещения марганцерудных площадей в Южно-Украинском бассейне (по Грязнову, 1960).

Марганцевые руды: 1 — окисные; 2 — окисные и карбонатные; 3 — карбонатные; 4 — площадь, на которой карбонатные руды полностью или частично размыты в четвертичное время; 5 — пойма Днепра (ныне Каховское водохранилище); 6 — олигоцен, представлен глинами; 7 — то же, песчаные глины; 8 — «островки» олигоценовых отложений; 9 — северная граница сплошного поля олигоценовых отложений; 10 — предполагаемая южная граница накопления карбонатных руд; 11 — выходы кристаллических пород на поверхность и под четвертичные отложения; 12 — изогипсы поверхности докембрийских пород. Рудоносные площади: I — Западно-Никопольская; II — Восточно-Никопольская; III — Больше-Токмакская; IV — Криворожская (Ингулецкая) группа; V — междуречье Днепр — Ингулец.

Участки: 1 — Максимо-Тимошевский; 2 — Закаменский и Новоселовский; 3 — Николаевский; 4 — Коминтерн-Марьевский; 5 — Грушевско-Басанский; 6 — с. Новоселовка; 7 — балка Зеленая; 8 — ст. Визирка; 9 — ст. Ингулец; 10 — Николю-Козельский; 11 — Высокопольский; 12 — Ново-Воронцовский

вала и становятся соизмеримыми с абсолютными массами марганца рудного пласта зоны месторождений.

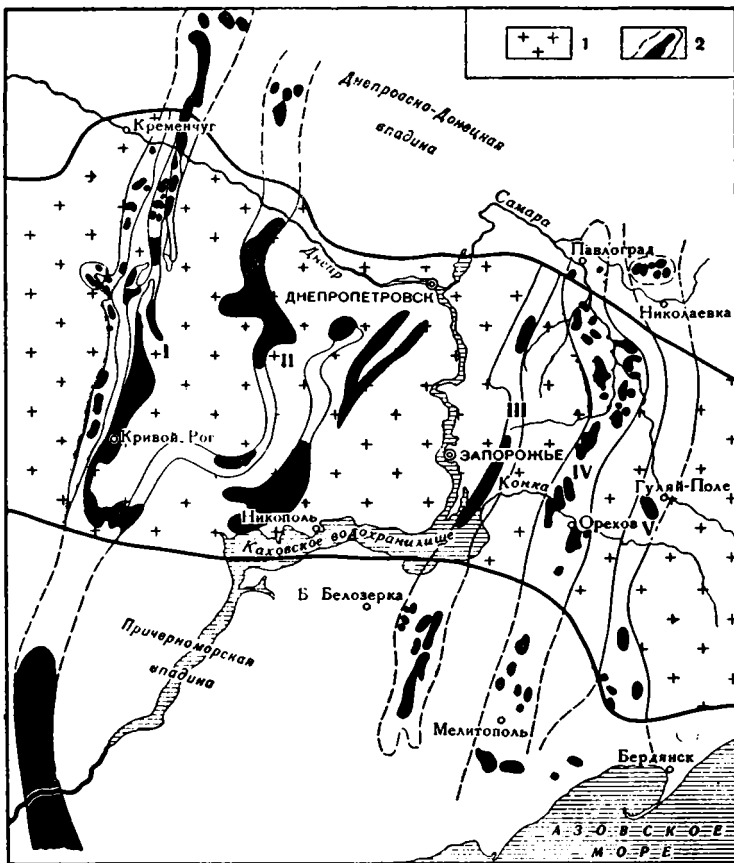
Таким образом, Южно-Украинский марганцерудный бассейн, как область в определенной части которой формировались марганцерудные накопления, а в остальных частях чувствовалось, так сказать, дыхание рудного процесса, характеризуется примерно 1,3—3-кратным преобладанием масс марганца в рудных концентрациях над массами рассеянного марганца. Если же ориентировочно оценить массы марганца в той части Причерноморской впадины, которая не вошла в состав Южно-Украинского марганцерудного бассейна, то, приняв, что площадь ее как минимум равна  $2 \times 10^{10}$  м<sup>2</sup>, средняя мощность харьковских отложений 200 м, а содержание марганца порядка 0,05% (Атлас палеогеографических карт, 1960), получим  $5200 \times 10^6$  т Mn. Последние величины, очевидно, много ниже действительной величины масс марганца рассеянных его концентраций, поскольку мощности харьковских отложений в южных районах Причерноморской впадины достигают 500—700 м, а реальная площадь ее также значительно больше. Но даже приведенная выше цифра отчетливо свидетельствует о том, что в целом в данном бассейне, частью которого был наш марганцерудный бассейн, массы рассеянных концентраций марганца существенно преобладают над рудными.

### О ВЕРОЯТНЫХ МАТЕРИНСКИХ ПОРОДАХ ХАРЬКОВСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ

Очевидно, что поставщиком рудного и нерудного седиментационного материала для формирования рассматриваемых отложений Южно-Украинского марганцерудного бассейна был Украинский кристаллический щит. В пределах Украинского щита выделяются две области: западная и восточная, граница между которыми проводится примерно по меридиану 33°. К западу от этой границы развиты главным образом архейские породы гнейсовой серии (абсолютный возраст 2200—1800 млн. лет), которые, по Ю. Ир. Половинкиной (1960), являются глубоко измененными породами кератофиристо-спилитовой, спилитовой, известково-терригенной, флишиоидной и вулканогенно-осадочной формаций. Восточная область Украинского кристаллического щита характеризуется широким развитием нижнепротерозойских толщ (абсолютный возраст 1750—1400 млн. лет). В основании разреза залегают спилитовые (амфиболитовые) свиты: саксаганская, верховцевская, сурская, конкская. Выше несогласно располагается криворожская вулканогенно-терригенная свита, состоящая из двух подсвит: нижней — аркозово-филлитовой и верхней — железистых кварцитов и сланцев. Над последними породами несогласно лежит ингулецкая карбонатно-терригенная свита. В западной части Украинского щита протерозойские образования не сохранились.

В пределах восточной части между меридианами 33 и 36° в. д. протерозойские толщи слагают субмеридионально простирающиеся синклиории: прогибы Криворожско-Кременчугский, Верховцево-Никопольский и Белозерско-Запорожский, реликты (корни) которых сохранились в настоящее время. Вероятно, подавляющая часть этих протерозойских сооружений — саксаганид — была уничтожена эрозией во вторую половину протерозоя, в палеозое и мезозое; причем, чем ближе к началу палеогена, тем более древние толщи протерозоя вскрывались выветриванием.

Таким образом, область развития нижнепротерозойских вулканогенно-осадочных пород занимает площадь 250 км в широтном направлении



Фиг. 17. Схематическая карта распространения нижнепротерозойских отложений на территории Украинского кристаллического щита (по Г. В. Жукову, 1960)

1 — кристаллический щит; 2 — области распространения протерозойских отложений. Синклинии: I — Криворожско-Кременчугский; II — Бузулукский; III — Конкский; IV — Орехово-Павлоградский; V — Корсак-Гуляй-Польский (Приазовский). Заливкой отмечены магнитные аномалии. Жирной сплошной линией показаны границы Украинского кристаллического щита

(примерно между меридианами 33 и 36° в.д.) и 350 км в меридиональном. В целом этот комплекс пород представлен нижней сланцево-мемтабазитовой серией, содержащей слои железисто-кремнистых пород и верхней железисто-кремнисто-сланцевой серией (в основном железистые роговики, джеспилиты, железные руды). Участками эти породы преобразованы в мигматиты и кристаллические сланцы вследствие метаморфизма и гранитизации (Белевцев, Каляев и др., 1960). В центральной части этой железорудной области (соответствующей основной части Саксаганской геосинклинали) располагается крупный антиклинорий, сложенный гранитизированными породами сланцево-мемтабазитовой серии (район рек Базувлук, Сура, Томаковка, Днепр от Днепропетровска до Запорожья). В пределах этого антиклинория располагается Верховцево-Никопольский синклиний, к западу от него — Криворожско-Кременчугский, а к востоку — Белозерско-Запорожский.

Обращает на себя внимание то, что границы распространения полосы марганцерудных отложений и железорудной области примерно сов-

падают. Более того, сохранившиеся в настоящее время месторождения марганцевых руд приблизительно совпадают с располагающимися севернее районами развития вулканогенно-осадочных толщ нижнего протерозоя (фиг. 16, 17). Так, Ингулецкое месторождение марганцевых руд и полоса развития карбонатных марганцевых руд в районе Шолохово—Апостоново находятся непосредственно к югу от Криворожско-Кременчугского прогиба; Никопольское месторождение — к югу от Верховцевско-Никопольского прогиба; Больше-Токмакское месторождение — к югу от Белозерско-Запорожского и к юго-западу от Орехово-Павловградского и Корсак-Гуляй-Польского синклиналиев (фиг. 16, 17). Все это позволяет предполагать, что материнскими породами, на которых развивалась марганценосная кора выветривания, питавшая Южно-Украинский олигоценый марганцерудный бассейн, были преимущественно нижнепротерозойские породы сланцево-метабазитовой и железо-кремнисто-сланцевой серий.

Это положение подтверждается характером ассоциаций тяжелых минералов из харьковских отложений.

В табл. 38 приводится относительное содержание прозрачных тяжелых минералов от общего числа прозрачных минералов тяжелой фракции из палеогеновых и неогеновых отложений Южно-Украинского марганцерудного бассейна, по данным Г. Ю. Бутузовой (1963). Несмотря на известные недостатки такого метода расчета (процентное содержание вычислялось от общего числа прозрачных тяжелых минералов, а не от всей тяжелой фракции, включая непрозрачные и рудные минералы, либо от породы в целом; следовательно эти недостатки не позволяют с желаемой точностью производить сопоставление различных образцов) распределение этих минералов в разрезе палеогена рассматриваемого бассейна весьма специфично.

Бучакские отложения характеризуются сравнительно бедным набором прозрачных минералов тяжелой фракции (средние процентные содержания): циркон — 80,0; эпидот, цоизит — 8,1; гранат — 3,4; турмалин — 3,4.

Киевские породы содержат несколько иной, относительно более богатый комплекс: гранат — 36,2; эпидот-цоизит — 19,4; циркон — 15,7; рутил — 7,5; турмалин — 5,5; титансодержащие минералы — 4,7; дистен — 4,0; сфен — 3,0; силлиманит — 2,8.

Породы харьковской свиты отличаются существенным своеобразием и относительной многочисленностью ассоциации прозрачных тяжелых минералов: эпидот-цоизит — 45,6; гранат — 16,9; циркон — 13,9; дистен — 5,6; турмалин — 4,4; рутил — 4,2; силлиманит — 3,4; титансодержащие минералы — 2,5; ставролит — 1,3; хлоритоид — 1,2; пикотит — 0,8; сфен — 1,1; роговая обманка — 0,6; апатит — 0,5; анатаз — 0,4.

В отложениях нижнего неогена (чокракский и караганский горизонты) вновь отмечается изменение характера комплекса тяжелых минералов: циркон — 30,0; гранат — 20,0; эпидот-цоизит — 19,0; рутил — 9,5; дистен — 9,5; силлиманит — 6,5; титансодержащие минералы — 5,2; турмалин — 3,2; сфен — 0,8; хлоритоид — 0,7.

Таким образом, основываясь на анализе распределения тяжелых минералов в разрезе палеогена, можно с определенностью утверждать, что среди материнских пород Украинского кристаллического щита, подвергавшихся размыву в харьковское время, основную, главнейшую роль играли метабазиты и их дериваты — различного рода зеленые сланцы. Вследствие разрушения главным образом этих пород резко изменился состав прозрачных тяжелых минералов харьковских отложений, причем на первом месте появляются такие индикаторы зеленокаменных толщ, как минералы из группы эпидот-цоизита (от 18,0 — до 80,0%), среди которых преобладают бесцветные, бледно-зеленые, зеленые и бурые

Относительное содержание прозрачных тяжелых минералов в палеогеновых и неогеновых отложениях Южно-Украинского марганцевидного бассейна (по данным Г. Ю. Бутузовой, 1963)

Стратиграфическое подразделение	Содержание (%) от общего числа прозрачных минералов тяжелой фракции	Группа эпидота-ционита	Гранат	Циркон	Турмалин	Рутил	Дистен	Силлманит	Сфен	Ставролит	Титано-державские минералы	Роговая обманка	Апатит	Хлоритид	Брукит	Пикотит	Анагаз	Число образцов	
Отложения нижнего миоцена	Максимальное . .	21,0	30,0	35,0	4,5	21,0	12,0	8,0	1,5	0,5	8,0	—	—	2,0	0,5	1,0	—		
	Минимальное . .	6,0	0,0	24,0	1,0	3,0	7,0	4,0	0,0	0,0	4,0	—	—	0,0	0,0	0,0	—		
	Среднее . . . . .	19,0	20,0	30,0	3,2	9,5	9,5	6,5	0,8	0,3	5,2	—	—	0,7	0,2	0,4	—	4	
Свита	харьковская	Максимальное . .	80,0	30,0	26,0	7,0	10,0	7,5	12,0	3,0	5,0	7,0	2,0	3,0	9,0	—	3,0	1,0	
		Минимальное . .	18,0	4,5	1,0	0,5	1,0	0,5	0,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	—	0,0	0,0	
		Среднее . . . . .	45,6	16,9	13,9	4,4	4,2	5,6	3,4	1,1	1,3	2,5	0,6	0,5	1,2	—	0,8	0,4	22
	киевская	Максимальное . .	29,0	51,5	25,0	14,0	11,0	6,0	1,0	6,5	5,0	8,0	—	—	—	—	0,5	2,5	
		Минимальное . .	14,4	18,0	7,0	0,5	4,0	1,5	0,0	0,0	0,0	0,0	—	—	—	—	0,0	0,0	
		Среднее . . . . .	19,4	36,2	15,7	5,5	7,5	4,0	0,28	3,0	1,6	4,7	—	—	—	—	0,42	0,75	7
	бучачская	Максимальное . .	17,0	8,0	95,0	9,0	4,5	—	—	0,25	1,0	3,0	—	—	—	—	—	—	—
		Минимальное . .	1,5	0,5	68,0	0,0	0,0	—	—	0,0	0,0	0,0	—	—	—	—	—	—	—
		Среднее . . . . .	8,1	3,4	80,0	3,4	1,6	—	—	—	0,3	1,0	—	—	—	—	—	—	5

разности эпидота, а также (характерные лишь для харьковских отложений) роговая обманка, апатит и хлоритоид. Однако наряду с метабазитовыми толщами размыту подверглись и серии гранитов и гнейсов, но роль их как поставщиков седиментационного материала была в это время значительно меньше, чем в предшествующие и последующие за харьковским веком эпохи. При этом необходимо, разумеется, учитывать и изменение климата — от гумидного, тропического в бучакский и киевский века до относительно умеренного и влажного, с некоторым похолоданием к концу харьковского века, что, очевидно, отразилось на соотношениях устойчивых и неустойчивых минералов.

Иными словами, судя по составу ассоциации терригенных минералов, можно думать, что роль гранито-гнейсов как материнских пород для бучакских и киевских отложений может быть относительно преувеличена в связи с более глубоким развитием кор выветривания в то время.

В табл. 39 приведены содержания марганца и железа в главнейших типах пород Украинского кристаллического щита; для сравнения указываются средние содержания этих элементов в некоторых изверженных породах по Дэли. Нетрудно видеть, что амфиболиты и хлоритовые и тальковые сланцы, являющиеся метаморфическими производными по спилитовым и иным вулканогенным нижнепротерозойским породам, характеризуются относительно высокими содержаниями марганца — 0,62—0,99%, примерно десятикратно превышая кларк для изверженных пород. Величина отношения  $Mn/Fe$  в этих породах на половину или целый порядок выше, чем этот коэффициент для среднего состава соответствующих пород по Дэли. Например, амфиболиты Украинского кристаллического щита характеризуются величинами отношения  $Mn/Fe$  примерно от  $815 \times 10^{-6}$  до  $1875 \times 10^{-6}$ , тогда как такие отношения для среднего состава андезитов, базальтов, диабазов и долеритов составляют  $174 \times 10^{-6}$ — $294 \times 10^{-6}$ . Заметным исключением на этом фоне является кварцевый кератофир ( $Mn/Fe = 1755 \times 10^{-6}$ ). По величине отношения  $Mn/Fe$  данные породы в наибольшей мере приближаются к тем соотношениям, которые имеют место в харьковских нерудных породах — в песчаниках —  $Mn/Fe = 70 \times 10^{-4}$ , алевролитах —  $67 \times 10^{-4}$ , глинах —  $119 \times 10^{-4}$ .

Следовательно имеются дополнительные основания с большей вероятностью полагать, что исходными материнскими породами харьковских отложений были спилитово-кератофировые вулканогенно-осадочные формации, которые, как известно, в ряду вулканогенных зеленокаменных формаций являются относительно обогащенными марганцем. На широкое развитие спилитовых и кератофирово-спилитовых формаций в строении указанных выше геосинклинальных прогибов Саксаганской геосинклинальной области указывают Ю. Ир. Половинкина (1960), Г. В. Жуков (1960), Я. Н. Белевцев и др. (1959, 1960). Примечательно в частности то, что в неокисленных железистых кварцитах Белозерского железорудного месторождения (Ходюш, 1962) одним из главнейших породообразующих минералов является карбонат железа (сидероплезит) с содержанием молекулы  $MnCO_3$  от 0,4 до 4,9%. Иначе говоря, среди прочих факторов, контролировавших формирование марганцерудных залежей Южно-Украинского бассейна, весьма существенная роль принадлежит материнским нижнепротерозойским зеленокаменным вулканогенно-осадочным формациям, заметно обогащенным марганцем и железом.

Таким образом, намечается определенная пространственная связь (контуры развития марганцерудной полосы совпадают с границами развития протерозойских вулканогенно-осадочных толщ) и временная связь (процессы накопления марганцевых осадков олигоцена отделены

## Содержания Mn и Fe в породах Украинского кристаллического щита

Порода	Mn	Fe	$\frac{Mn}{Fe}$	Местонахождение	Литературный источник
Ультраосновные интрузивные . . . . .	0,03	6,99	$42 \times 10^{-6}$	Среднее для Украинского щита	М. Н. Ивантишин, 1960
Основные интрузивные	0,14	8,20	$170 \times 10^{-6}$	То же	То же
Граниты кировоградского типа . . . . .	0,02	2,19	$91 \times 10^{-6}$	» »	» »
Граниты житомирского типа . . . . .	0,02	2,57	$77 \times 10^{-6}$	» »	» »
Граниты житомирского типа Приазовья . . . . .	0,03	2,79	$107 \times 10^{-6}$	» »	» »
Граниты кировоградско-житомирского типа . . . . .	0,02	2,57	$77 \times 10^{-6}$	» »	» »
Граниты днепровско-токовского типа . . . . .	0,02	1,91	$104 \times 10^{-6}$	» »	» »
Амфиболиты . . . . .	0,84	4,48	$1875 \times 10^{-6}$	Криворожский бассейн	Я. Н. Белевцев, 1957
» . . . . .	0,99	12,14	$815 \times 10^{-6}$	То же	Тот же
Сланцы тальковые . . . . .	0,62	8,21	$755 \times 10^{-6}$	Криворожский бассейн, балка Дубовья	Я. Н. Каниболоцкий, 1946
Сланцы хлоритовые . . . . .	0,84	26,13	$321 \times 10^{-6}$	Криворожский бассейн, р. Ингулец	То же
Джеспилиты, железистые роговики *					
минимальное . . . . .	0,04	38,41	$10 \times 10^{-6}$	Криворожский бассейн	» »
максимальное . . . . .	0,24	29,90	$50 \times 10^{-6}$	То же	» »
среднее . . . . .	0,18	31,26	$57 \times 10^{-6}$	» »	» »
Гнейсы плагиоклазовые, биотитовые, пироксеновые, амфиболовые *					
минимальное . . . . .	0,03	2,10	$142 \times 10^{-6}$	Украинский кристаллический щит (гнейс биотитовый)	Э. А. Струве, 1940
максимальное . . . . .	0,62	10,69	$579 \times 10^{-6}$	(гранито-гнейс)	То же
среднее . . . . .	0,19	3,83	$496 \times 10^{-6}$	(гнейс плагиоклазово-гиперстеновый)	» »
Докембрийские граниты	0,14	2,29	$611 \times 10^{-6}$	Средний состав, по Дзели	А. Н. Заварицкий, 1960
Граниты всех периодов	0,09	2,48	$362 \times 10^{-6}$	То же	То же
Кварцевые кератофиры	0,23	1,31	$1755 \times 10^{-6}$	» »	» »
Диориты (включая кварцевые диориты) . . . . .	0,09	5,16	$174 \times 10^{-6}$	» »	» »
Андезиты . . . . .	0,14	5,02	$278 \times 10^{-6}$	» »	» »
Базальты (все) . . . . .	0,24	9,07	$264 \times 10^{-6}$	» »	» »
Диабазы . . . . .	0,16	8,72	$183 \times 10^{-6}$	» »	» »
Долериты . . . . .	0,26	8,83	$294 \times 10^{-6}$	» »	» »

\* Приводятся три разновидности пород по содержанию в них марганца (минимальному, максимальному и среднему).



от процессов формирования зеленокаменных вулканогенных формаций Саксаганской геосинклинали интервалом порядка 1500 млн. лет) между вулканогенными процессами, подготовившими обогащенные марганцем исходные породы, и более поздними экзогенными процессами накопления марганцевых руд.

Итак, если принять, что материнскими породами харьковских отложений были породы метабазитовой и железисто-кремнисто-сланцевой серий, содержащие примерно 0,50—0,90% марганца и обладающие плотностью 2,8, то вероятный объем этих образований мог быть в одном случае приблизительно равным 126,0 км<sup>3</sup> при условии, что общие массы марганца (рассеянного и рудного) бассейна в одном случае составляли 1764,3×10<sup>6</sup> т (содержание марганца в исходной породе 0,5%), а в другом — 202,07 км<sup>3</sup>, если общие массы этого элемента в бассейне составят 2829,0×10<sup>6</sup> т (при том же содержании марганца в исходной породе). Если же принять, что концентрация марганца в материнских породах была не 0,5, а 0,9%, то объемы исходных пород уменьшаются примерно в два раза.

Известно, что мощности нижнепротерозойских сланцево-метабазитовой и железисто-кремнисто-сланцевой серий не менее 3—5 км. Допустим, что глубокому разложению и последующему переносу подверглась 1—2-километровая толща этих образований, то площадь арены размыва могла быть равной 126,0—202 км<sup>2</sup> или в два раза меньше. При взгляде на карту распространения нижнепротерозойских вулканогенно-осадочных пород, сохранившихся в синклиналиях, видно, что даже в настоящее время площадь этих образований многократно превышает максимальную из подсчитанных величин. Если даже условно исключить из рассмотрения гранитизированные и кислые породы, развитые в области Саксаганид, а оперировать лишь метаморфическими производными вулканогенно-осадочных нижнепротерозойских формаций, то и в этом случае их объемы многократно превышают количества, потребные для формирования харьковских марганцерудных и вмещающих их осадков. Для этого необходимы сравнительно небольшие объемы исходных пород, а площади их, по-видимому, вполне реальны и представляют лишь некоторую, весьма незначительную долю общих площадей развития вулканогенных толщ. При этом следует учесть, что на поверхности современного геологического среза сохранились лишь останцы, реликты некогда значительно более широко распространенных нижнепротерозойских вулканогенно-осадочных толщ Саксаганской геосинклинали.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Атлас палеогеографічних карт Української і Молдавської РСР (з елементами літофацій). М-б 1:2 500 000. Київ, Вид-во АН УРСР, 1960.
- Баранова Н. М., Молявко Г. И., Борисенко С. Т. Третинні відклади південно-східної частини України. Київ, Вид-во АН УРСР 1960.
- Батурич В. П. Петрографический анализ геологического прошлого по терригенным компонентам. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1947.
- Белевцев Я. Н., Бура Г. Г., Дубинкина Р. П., Епатко Ю. М., Ищенко Д. И., Мельник Ю. П., Стрыгин А. И. Генезис железных руд Криворожского бассейна. Киев, Изд-во АН УССР, 1959.
- Белевцев Я. Н., Каляев Г. И., Молявко Г. И., Скуридин С. А., Загоруйко Л. Г., Стрыгин А. И., Федюшин С. Е., Фоменко В. Ф. Металлогения железорудной провинции Украины. В кн.: Металлогения докембрийских щитов и древних подвижных зон, ч. I. (Доклады II Всесоюзной объединенной сессии по закономерностям размещения полезных ископаемых и прогнозным картам). Киев, Изд-во АН УССР, 1960.
- Бетехтин А. Г. Промышленные марганцевые руды СССР. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1946.
- Бондарчук В. Г., Каптаренко-Черноусова О. К., Молявко Г. И., Шульга П. Л. Палеогеография Украинской и Молдавской ССР. В кн.: Докла-

- ды советских геологов на XXI сессии Международного геологического конгресса. Проблема 12. Региональная палеогеография. М., Госгеолтехиздат, 1960.
- Бродская Н. Г., Мартова Т. Г. Формы железа в современных осадках Охотского моря.— Докл. АН СССР, 1957, 114, № 1.
- Бутузова Г. Ю. Ассоциации тяжелых минералов в палеогеновых отложениях Южно-Украинского марганцеворудного бассейна. Литология и полезные ископаемые. 1963, № 2.
- Бушинский Г. И. Литология меловых отложений Днепровско-Донецкой впадины.— Труды Ин-та геол. наук АН СССР, 1954, вып. 156, геол. серия, № 67.
- Варенцов И. М. Некоторые вопросы геохимии Усинского марганцевого месторождения (Кузнецкий Алатау).— Докл. АН СССР, 1961, 138, № 5.
- Варенцов И. М. О геохимии Усинского марганцевого месторождения в Кузнецком Алатау. (О распределении Mn, Fe, P, CaO, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> и S в рудоносной толще Усинского месторождения карбонатных марганцевых руд).— Труды ГИН АН СССР, 1962, вып. 70.
- Варенцов И. М. О главнейших марганценосных формациях.— Труды ГИН АН СССР, 1962, вып. 70.
- Гаррелс Р. М. Скорости химических реакций при низких температурах и давлениях. В кн.: Геохимические исследования. Сб. статей под ред. и с пред. В. В. Щербины. М., ИЛ, 1961.
- Геологическое строение и железные руды Криворожского бассейна. Под ред. Я. Н. Белевцева. М., Госгеолтехиздат, 1957.
- Грим Р. Е. Минералогия глин. Пер. с англ. под ред. и с пред. В. А. Франк-Каменецкого. М., ИЛ, 1956.
- Грязнов В. И. 1. Закономерности размещения марганцевых руд на территории Украинской ССР. В кн.: Закономерности размещения месторождений в платформенных чехлах. Киев, Изд-во АН УССР, 1960.
- Грязнов В. И. 2. Материалы к геохимии и промышленной оценке Больше-Токмакского марганцевого месторождения.— Науч. зап. Днепропетр. ун-та, 1960, 59.
- Грязнов В. И., Селин Ю. И. Основные черты геологии Больше-Токмакского марганцевого месторождения (УССР).— Геол. рудных месторождений, 1959, № 1.
- Длин А. М. Математическая статистика в технике. Изд. 3-е. М., Советская наука, 1958.
- Жуков Г. В. Закономерности размещения полезных ископаемых в осадочных и вулканогенно-осадочных формациях нижнепротерозойской геосинклинали Украинского кристаллического щита. В кн.: Металлогения докембрийских щитов и древних подвижных зон. Киев, Изд-во АН УССР, 1960.
- Заварицкий А. Н. Пересчет химических анализов изверженных горных пород и определение химических типовых. Справочное пособие. Изд. 2-е. М., Госгеолтехиздат, 1960.
- Залманзон Э. С. Определение форм некоторых элементов и анализ коллоидной фракции глин. В кн.: Методы изучения осадочных пород, т. 2. М., Госгеолтехиздат, 1957.
- Залманзон Э. С., Захарова Н. В., Шишова Е. С. Методы анализа железисто-карбонатных пород.— Бюлл. МОИП, отд. геол. 1955, 30, вып. 2.
- Залманзон Э. С., Страхов Н. М. Задачи химического изучения осадочных пород и принципы их рационального анализа. В кн.: Методы изучения осадочных пород, т. 2. М., Госгеолтехиздат, 1957.
- Ивантишин М. Н. Акцесорні рідкісні мінерали та розсіяні елементи в гранітах і пегматитах Українського кристалічного щита. Киев, Изд-во АН УССР, 1960.
- Казачков А. В. Глауконит. 1. Минералого-петрографическая и физико-химическая характеристика.— Труды Ин-та геол. наук АН СССР, 1957, вып. 152, геол. серия, (№ 64).
- Каниболоцкий П. М. Качественная характеристика и генезис никопольских марганцевых руд.— Сб. работ Днепропетров. научн.-исслед. геол.-развед. ин-та, 1936, вып. 3.
- Каниболоцкий П. М. Петрогенезис пород и руд Криворожского железорудного бассейна. Черновицы, Изд-во Черновицкого ун-та, 1946.
- Кейт М. Л., Дегенс Э. Т. Геохимические индикаторы морских и пресноводных осадков. В кн.: Геохимические исследования. Сб. статей под ред. и с пред. В. В. Щербины. М., ИЛ, 1961.
- Клюшников М. Н., Басс Ю. Б. Палеогеновые отложения Украинского кристаллического массива. В кн.: Геология СССР, т. 5, ч. I. М., Госгеолтехиздат, 1958.
- Костылева Н. В. Минералогия глин Никопольского марганцево-рудного месторождения. Автореф. дисс. на соиск. уч. степ. канд. геол.-минер. наук. Днепропетровск, 1959.
- Костылева Н. В. О глауконите из Никопольского марганцеворудного месторождения. В кн.: Вопросы минералогии осадочных образований, кн. 6-я. Изд-во Львов. ун-та, 1961.
- Крамбейн В. С., Гаррелс Р. М. Происхождение и классификация химических осадков в зависимости от pH и окислительно-восстановительного потенциала.

- В кн.: Термодинамика геохимических процессов. Сб. статей под ред. и с пред. В. В. Щербины. М., ИЛ, 1960.
- Листова Л. П. Физико-химические исследования условий образования окисных и карбонатных руд марганца. М., Изд-во АН СССР, 1961.
- Логвиненко Н. В. К вопросу об осадочной дифференциации вещества. В кн.: К вопросу о состоянии науки об осадочных породах. М., Изд-во АН СССР, 1951.
- Махнин В. А. К минералогии глауконитов олигоценовых отложений Украинского кристаллического массива.— Минер. сб. Львов. геол. об-ва, 1951, № 5.
- Носовский М. Ф. О влиянии размывов на распространение марганцево-рудных залежей Южной Украины.— Изв. высших учебн. заведений, геол. и развед., 1959, № 4.
- Пилипенко П. П. К вопросу о структуре и химическом составе глауконита. Бюлл. МОИП, отд. геол., 1935, 12, вып. 1.
- Половинкина Ю. Ир. Структурное районирование Украинского кристаллического массива как основа для поисков полезных ископаемых. В кн.: Металлогения докембрийских шитов и древних подвижных зон. Киев, Изд-во АН УССР, 1960.
- Редлих Р. Ж. О соотношении органического углерода и аутигенных минералов железа и серы в нижнем палеозое Прибалтики. Новости техн. лит-ры, геол., 1958, № 3.
- Рентгеновские методы определения и кристаллическое строение минералов глин. Сб. статей под ред. и с пред. В. А. Франк-Каменецкого. М., ИЛ, 1955.
- Ронов А. Б., Ермишкина А. И. Распределение марганца в осадочных породах.— Геохимия, 1959, № 3.
- Ронов А. Б., Корзина Г. А. Фосфор в осадочных породах.— Геохимия, 1960, № 8.
- Рухин Л. Б. Гранулометрический метод изучения песков. Л., Изд-во Ленингр. ун-та, 1947.
- Селін Ю. І. Про вик та генезис марганцевих руд Великотолкамацького рудного району.— Допов. АН УРСР, 1959, № 9.
- Селин Ю. И. К вопросу о возрасте и генезисе марганцевых руд Приднепровского марганцеворудного бассейна.— Геол. сб. Львов. геол. об-ва, 1961, № 7—8.
- Семененко Н. П., Половко Н. И., Жуков Г. В., Ладиева В. Д., Макухина А. А. Петрография железисто-кремнистых формаций Украинской ССР. Киев. Изд-во АН УССР, 1956.
- Семененко Н. П., Половко Н. И., Грицков Я. М., Доброхотов М. Н., Макухина А. А., Ладиева В. Д., Жуков Г. В., Настенко А. А. Геология железисто-кремнистых формаций Украины. Киев, Изд-во АН УССР, 1959.
- Солонин И. С. Математическая статистика в технологии машиностроения. Свердловск, Машгиз, 1960.
- Станкевич Л. О., Костылева Н. В. Химико-минералогическое исследование глинистых минералов Никопольского марганцевого месторождения. В кн.: Исследование и использование глин. Материалы совещания во Львове в мае—июне 1957 г. Изд-во Львов. ун-та, 1958.
- Страхов Н. М. Железородные фации и их аналоги в истории Земли.— Труды Ин-та геол. наук АН СССР, 1947, вып. 73, геол. серия, (№ 22).
- Страхов Н. М. Распределение железа в осадках озерных и морских водоемов и факторы, его контролирующие.— Изв. АН СССР, серия геол., 1948, № 4.
- Страхов Н. М. Диagenез осадков и его значение для осадочного рудообразования.— Изв. АН СССР, сер. геол., 1953, № 5.
- Страхов Н. М. Процессы механического осаждения в современных водоемах. В кн.: Образование осадков в современных водоемах. М., Изд-во АН СССР, 1954.
- Страхов Н. М. О фациальных соотношениях между рассеянными содержаниями элементов и их рудными накоплениями в отложениях гумидных зон.— Зап. Всес. минер. об-ва, 1957, 86, вып. 2.
- Страхов Н. М. О формах железа в осадках Черного моря.— Докл. АН СССР, 1958, 118, № 4.
- Страхов Н. М. Основы теории литогенеза, т. 1—2. М., Изд-во АН СССР, 1960.
- Страхов Н. М., Залманзон Э. С. Распределение аутигенно-минералогических форм железа в осадочных породах и его значение для литологии.— Изв. АН СССР, серия геол., 1955, № 1.
- Страхов Н. М., Залманзон Э. С., Глаголева М. А. Очерки геохимии верхнепалеозойских отложений гумидного типа.— Труды Геол. ин-та АН СССР, 1959, вып. 23.
- Струве Э. А. Сборник анализов изверженных и метаморфических горных пород СССР. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1940.
- Танатар И. И. Петрографическая и геохимическая характеристика пород Кривого Рога в связи с вопросом их корреляции.— Науч. зап. Днепропетр. ун-та, 1940, 17, вып. 1.
- Тектонічна карта Української і Молдавської РСР. М—б 1 : 750 000. Під ред. В. Г. Бондарчука і М. П. Семененко. Київ, Київск. картогр. ф-ка, 1959.
- Ходюш Л. Я. О сидероплезите из железистых кварцитов Белозерского железорудного месторождения. Докл. АН СССР, 1962, 146, № 5.

- Хьюбер Н. К. Контроль среды осадочными минералами железа. В кн.: Термодинамика геохимических процессов. Сб. статей под ред. и с пред. В. В. Щербины. М., ИЛ, 1960.
- Хьюбер Н. К., Гаррелс Р. М. Связь образования осадочных минералов железа с рН и окислительным потенциалом. В кн.: Термодинамика геохимических процессов. Сб. статей под ред. и с пред. В. В. Щербины. М., ИЛ, 1960.
- Штеренберг Л. Е. К вопросу о распределении марганца в осадочных породах.— Докл. АН СССР, 1960, 135, № 5.
- Штеренберг Л. Е. О некоторых деталях процесса осадочного рудообразования (на примере марганцевых руд Восточного Зауралья).— Докл. АН СССР, 1961, 138, № 5.
- De S. K. Intake of phosphate by Indian and Georgia kaolinities.— J. Japan. Assoc. Min., Petrol. a. Econ. Geol., 1961, 45, N 1.
- Krauskopf K. B. Separation of manganese from iron in sedimentary processes.— Geochim. et cosmochim. acta, 1957, 12, N 1/2.
- Chakravarti S. N. Talibudeen O. Phosphate interaction with clay minerals.— Soil Sci., 1961, 92, N 4.

Б. А. СКОПИНЦЕВ и Т. П. ПОПОВА

**О НАКОПЛЕНИИ МАРГАНЦА В ВОДАХ  
СЕРОВОДОРОДНЫХ БАССЕЙНОВ НА ПРИМЕРЕ ЧЕРНОГО МОРЯ****ФАКТИЧЕСКОЕ СОДЕРЖАНИЕ МАРГАНЦА В ВОДЕ**

В 1960 г. нами были опубликованы результаты работы по определению содержания общего марганца, железа и меди в воде Черного моря (Скопинцев и Попова, 1960). Количество найденного марганца в пробах воды, собранных в 1954—1955 гг., составляло от 0,5 до 4 мкг/л. В. В. Мокиевской (1961) опубликованы данные по содержанию отдельных форм марганца в воде Черного моря. По В. В. Мокиевской, общее содержание марганца в верхних слоях было минимальным (от 0 до нескольких десятков микрограмм на литр) и представлено главным образом взвешенной формой. У верхней границы сероводородной зоны было найдено наибольшее содержание марганца — до 0,5 мг/л, с глубиной его количество убывало, и марганец находился главным образом в виде растворенных двухвалентных соединений. Количество взвешенного марганца было невелико — обычно порядка нескольких микрограмм на литр, т. е. примерно такое же количество, которое было найдено нами в форме общего марганца.

Предварительное концентрирование марганца в исследуемых водах было различное. В. В. Мокиевская обрабатывала пробы воды щелочью; образующаяся гидроокись марганца соосаждала марганец, который при такой обработке превращался в окисную форму.

Мы производили концентрирование определяемых металлов при помощи сернистого аммония в присутствии соли ртути, вносимой в качестве коллектора. Применение такого коллектора имеет значительное преимущество при сравнительно легкой летучести ртутных солей. Непосредственное определение марганца производилось колориметрическим методом после окисления персульфатом концентрата, предварительно прокаленного при 450° (для удаления ртути) и обработанного азотной кислотой.

Исходя из количества добавляемого сернистого аммония, примененная нами методика концентрирования — соосаждения — пригодна для тех металлов, у которых величина произведения растворимости (S) сульфидов не  $> 10^{-19}$  (например, FeS). Для сернистого марганца мы исходили из зеленой его модификации, для которой произведение растворимости —  $S_{MnS} = 10^{-22}$ , и это оказалось ошибочным; для другой модификации сернистого марганца (телесного цвета) это произведение растворимости составляет  $7 \times 10^{-16}$ , а по А. Ф. Капустинскому, — даже  $1 \times 10^{-15}$ . В таком случае полное осаждение сульфида марганца могло бы иметь место только при введении очень большого количества сульфида аммония.

Таким образом, при примененной нами методике концентрирования растворенный марганец не осаждался и определялся только взвешенный марганец, поэтому определенный нами «общий» марганец и соответствовал взвешенному марганцу В. В. Мокиевской.

В 1961 г. нами было проведено повторное определение общего марганца в водах Черного моря, для чего были использованы подкисленные пробы воды, взятые в 1960—1961 гг. для определения содержания микроэлементов. В этом случае к 1 л воды добавляли 10 мл 4%-ного раствора NaOH (до  $\text{pH} \approx 11$ ); отфильтрованный осадок обрабатывали смесью серной и азотной кислот; остаток окисляли перманганатом, и определение марганца производили колориметрическим способом.

В табл. 1 приведены эти новые наши данные, а также для сравнения и последующих расчетов данные В. В. Мокиевской. Полученные нами результаты подтвердили данные исследований В. В. Мокиевской как в отношении абсолютного содержания общего марганца в воде Черного моря, так и его распределения по вертикали.

Из сопоставления результатов определения общего марганца на всех семи станциях можно сделать следующие предварительные выводы:

а) содержание марганца в слое 0—50 м минимально, и он находится главным образом во взвешенном состоянии;

б) в слое 100—200 м наблюдаются наиболее значительные колебания в содержании марганца — от 0 до 0,5 мг/л;

в) в слое 300—1000 м значительны колебания в верхних 300 м, а далее содержание марганца более устойчиво — преобладает растворенная минеральная форма ( $\approx 80\%$ ).

г) в слое 1000—2000 м содержание марганца в редких случаях превышает 0,3 мг/л (за исключением станции 179) и оно довольно устойчиво; растворенная минеральная форма составляет 90%.

Приведенные в табл. 1 средние величины конечно еще недостаточно репрезентативны, но все же мы в качестве приближения приводим на фигуре 1 кривую среднего содержания общего марганца. Точки, обведенные кружком, показывают содержание элемента в предполагаемом придонном слое, так как в статье В. В. Мокиевской самый нижний горизонт взятия пробы воды на всех трех станциях совпадает с глубиной станции. Интересно, что в этих случаях содержание марганца больше, чем на предыдущих горизонтах. Вероятно, такое положение надо считать естественным для истинно придонного слоя. На фиг. 1 также приведена кривая среднего содержания сероводорода и кривая средних величин окислительно-восстановительного потенциала (Eh). Как видно из табл. 1, среднее содержание марганца по всем станциям в слое от 300 до 1000 м составляет 0,30—0,35 мг/л и ниже 1000 м — от 0,28 до 0,20 мг/л. Средневзвешенное содержание общего марганца в воде Черного моря от 200 м до дна составляет 0,27 мг/л.; минеральный растворенный марганец здесь составляет от 68 до 95% и в среднем 83% от общего марганца (за исключением марганца, определенного с глубины 1320 м на станции 179). Таким образом, подавляющая часть марганца находится в растворенном состоянии.

По имеющимся в настоящее время данным о содержании и распределении марганца в воде Черного моря становится понятным и различие в окраске и самый цвет мембранных фильтров, через которые мы фильтровали черноморскую воду в 1954 г. Тогда было обнаружено, что осадки из аэробной зоны, собранные на мембранные фильтры, были окрашены в слабо-желтый цвет, а осадки из анаэробной зоны (с глубины 200 м) имели коричневую окраску, интенсивность которой убывала с глубиной. Очевидно, это обстоятельство в некоторой степени характеризует присутствие закисных солей марганца в черноморской воде ана-

Общее содержание марганца в мг/л в воде Черного моря

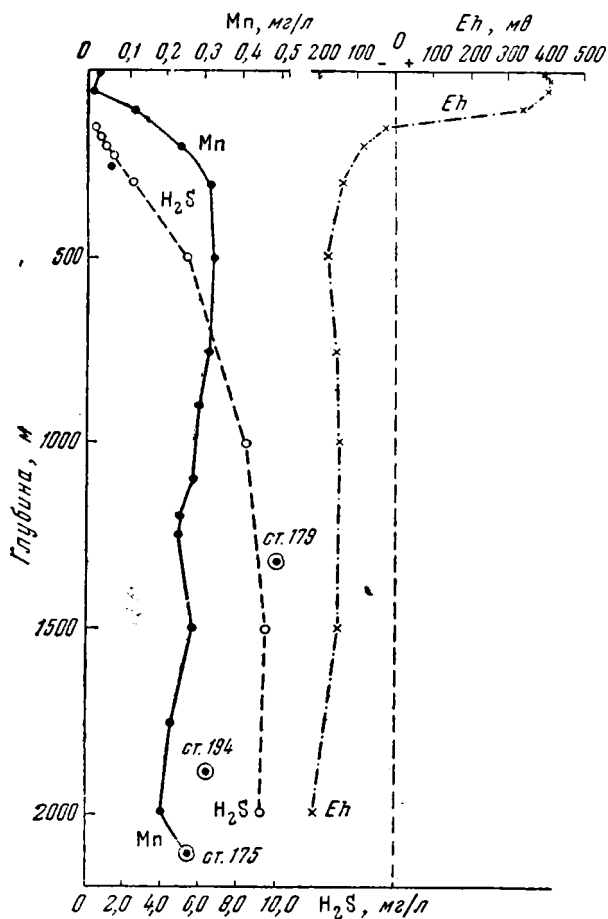
Таблица 1

Глубина, м	Новые данные Морского гидрофизического института				Данные Института океанологии (Мокневская, 1961)				Среднее
	НИС «Витязь», 29 августа 1960 г. ст. 4755, 41°30,7' с. ш. 29°21,9' в. д.	НИС «Михаил Ломоносов», Октябрь, 1960 г. 43°32' с. ш. 34°00' в. д.	На траверзе у Геленджика. Октябрь, 1961 г.		Ст. 175. Сентябрь 1958 г. 42°47,3' с. ш. 30°18' в. д.	Ст. 179. Сентябрь 1958 г. 43°23' с. ш. 33°09' в. д.	Ст. 194. Сентябрь 1958 г. 44°10' с. ш. 33°09' в. д.	Растворенный марганец, % от общего	
			15 миль от берега	8 миль от берега					
0	0,048	—	—	—	0,025(0,000)	0,019 (0,000)	0,000	0	0,023
10—20	—	—	0,000	0,000	—	—	—	—	0
50	—	0,000	0,014	0,000	0,007(0,000)	—	—	0	0,005
100	0,000	0,280	0,010	0,010	0,080(0,004)	0,006 (0,000)	0,516(0,495)	0—96	0,129
200	—	0,450	0,240	0,250	—	0,004 (0,000)	—	0	0,236
250	—	—	—	—	0,045(0,033)	—	—	74	0,045
300	0,500	0,360	0,400	0,400	0,207(0,174)	0,008 (0,004)	0,392(0,392)	50—100	0,324
500	0,390	0,350	0,180	0,140	0,504(0,457)	0,373 (0,080)	0,388(0,358)	21—93	0,332
750	0,280	0,260	—	—	—	0,375 (0,033)	0,370(0,339)	89—92	0,321
900—1000	0,275	0,245	0,260	0,260	0,331(0,304)	0,301 (0,300)	0,350(0,304)	87—100	0,289
1100	0,280	—	—	—	—	—	—	—	0,280
1200	0,240	—	—	—	—	—	—	—	0,240
1250	—	—	—	0,240	—	—	—	—	0,240
1320	—	—	—	—	—	0,500 (0,125)	—	25	0,500
1500	—	0,240	0,180	—	0,340(0,280)	—	0,350(0,302)	80—87	0,277
1750	—	—	0,220	—	—	—	—	—	0,220
1880	—	—	—	—	—	—	0,324(0,301)	93	0,324
2000	—	0,220	—	—	0,180(0,170)	—	—	95	0,200
2100	—	—	—	—	0,280(0,280)	—	—	—	0,280
Глубина станции	—	2192	—	—	2100	1320	1880	—	—

Примечание. Растворенный минеральный марганец (указан в скобках) в толще воды от 250 м до дна составляет от 68 до 95 %, а в среднем — 83% от валового марганца и только на ст. 179 на глубине 1320 м — 25%.

эробной зоны, которые превращаются при фильтрации в гидроокись марганца.

Обращает внимание особенность вертикального распределения марганца в Черном море: наибольшее его содержание отмечается в верхней части сероводородной зоны. Напомним при этом, что в океане содержание этого элемента по всей вертикали колеблется от 1 до 10 мкг/л (Sverdrup, Johnson, Fleming, 1952).



Фиг. 1. Среднее содержание общего марганца (Mn) и сероводорода (H<sub>2</sub>S), в миллиграммах на литр и величина окислительно-восстановительного потенциала (Eh), в милливольтгах. См. текст, стр. 165

### РАСЧЕТ ВОЗМОЖНОГО СОДЕРЖАНИЯ РАСТВОРЕННОГО МАРГАНЦА

Наименее растворимыми соединениями закиси марганца являются углекислый и сернистый марганец и гидрат закиси марганца; растворимость фосфата марганца выше растворимости карбоната марганца. Соответствующие значения произведений растворимости (S) при  $t=20-25^\circ$  приведены в табл. 2; там же для сравнения даны соответствующие значения для аналогичных солей закиси железа (Латимер, 1954).

Для вычисления содержания в морской воде  $Mn^{2+}$  и ( $Fe^{2+}$ ), находящихся в равновесии с твердой фазой насыщенных растворов соответствующих солей, необходимо вводить поправки на уменьшение активности изучаемого иона вследствие воздействия на него солей морской воды. Не-

обходимую для этого величину «ионной силы» ( $\mu$ ) черноморской воды с известной хлорностью ( $Cl^{0/100}$ ) вычисляли по принятой формуле:

$$\mu = 0,36 \times Cl^{0/100}.$$

Для черноморской воды с хлорностью  $10^{0/100}$   $\mu$  равно 0,36, а для основной массы воды, имеющей хлорность  $12^{0/100}$ , — 0,43.

На основании данных, приведенных в книге Латимера, нами были построены графики связи между величинами коэффициентов активности и концентрацией (молярностью) растворов солей, составленных из одновалентных, двухвалентных и одно-двухвалентных ионов. Взятые с этих графиков коэффициенты активности ( $f$ ) для растворов солей с



Величины произведений растворимости (S) малорастворимых соединений закиси марганца и железа

Формула соединения	Произведение растворимости	Формула соединения	Произведение растворимости
MnCO <sub>3</sub>	$8,8 \times 10^{-11}$	FeCO <sub>3</sub>	$2,1 \times 10^{-11}$
Mn(OH) <sub>2</sub> *	$2,8 \times 10^{-13}$	Fe(OH) <sub>2</sub>	$1,8 \times 10^{-15}$
MnS (телесного цвета)	$7,0 \times 10^{-16}$	FeS	$1,0 \times 10^{-19}$
MnS (зеленого цвета)	$6,2 \times 10^{-22}$		

\* Произведение растворимости гидрата окиси марганца равно  $1 \times 10^{-36}$ .

молярностью (m), аналогичной молярности черноморской воды<sup>1</sup>, представляются следующим образом:

а) для одновалентных ионов  $f$  колеблется от 0,65 до 0,72 и в среднем 0,68;

б) для двухвалентных ионов  $f$  колеблется от 0,075 до 0,13 и в среднем 0,10.

Для солей, состоящих из двухвалентного катиона и одновалентного аниона, вычисленный средний коэффициент активности составляет:

$$f = \sqrt[3]{f \times f^2} = \sqrt[3]{0,10 \times 0,68^2} = 0,36$$

Пользуясь полученными коэффициентами, мы приводим величины произведений растворимости из табл. 2 к условиям черноморской воды. Так, например, при вычислении содержания марганца в насыщенном растворе MnCO<sub>3</sub> поступали следующим образом. Как показано выше, коэффициент активности двухвалентных ионов для черноморской воды составляет 0,10; тогда уравнение для произведения растворимости MnCO<sub>3</sub> должно быть написано так<sup>2</sup>:

$$[\text{Mn}^{2+}] \times 0,10 \times [\text{CO}_3^{2-}] \times 0,10 = 8,8 \times 10^{-11};$$

отсюда:

$$[\text{Mn}^{2+}] = \frac{8,8 \times 10^{-11}}{[\text{CO}_3^{2-}] \times (0,10)^2}.$$

В случае, если в исследуемой соли марганца анион одновалентный, то в знаменатель вышеприведенного уравнения подставляется не  $(0,10)^2$ , а  $(0,36)^3$ , т. е. 0,046.

Понятно, что для вычисления равновесной концентрации марганца, в насыщенных растворах малорастворимых его соединений надо знать содержание соответствующих анионов в изучаемой черноморской воде. При этих расчетах было также учтено влияние «ионной силы» черноморской воды на константы диссоциации соответствующих соединений. Вычисление содержания CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> в черноморской воде проводили по формуле (Harvey, 1955):

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \text{карбонатная щелочность} \times \frac{K_2'}{2K_2' \times (\text{H}^+)}$$

<sup>1</sup> При хлорности черноморской воды в 12‰ молярность равна 0,35.

<sup>2</sup> Квадратные скобки обозначают молярную концентрацию.

Здесь: карбонатная щелочность—общая щелочность—боратная щелочность<sup>1</sup>;

$K_2'$ —вторая кажущаяся константа диссоциации  $H_2CO_3$ ;  $(H^+)$  — концентрация водородных ионов.

Расчет  $K_2'$  проводили по формуле Буха:

$$K_2' = 10,288 - 0,433 \sqrt[3]{Cl} - 0,0046 Cl$$

(Sverdrup, Johnson, Fleming, 1952).

Полученные величины приведены в табл. 3. Здесь  $pK_2'$  — отрицательный логарифм  $K_2'$ . Эти значения  $pK_2'$  немного превышают соответствующие величины, полученные С. В. Бруевичем (1933).

Таблица 3

Величины кажущейся второй константы диссоциации  $H_2CO_3$  при  $t=20^\circ$  и разной хлорности, в ‰

Cl	$pK_2'$	$K_2'$	Cl	$pK_2'$	$K_2'$
0	10,29	$5,1 \times 10^{-11}$	12	9,22	$6,0 \times 10^{-10}$
2	9,72	$1,9 \times 10^{-10}$	14	9,15	$7,1 \times 10^{-10}$
4	9,57	$2,7 \times 10^{-10}$	16	9,09	$8,1 \times 10^{-10}$
6	9,45	$3,5 \times 10^{-10}$	18	9,05	$8,9 \times 10^{-10}$
8	9,36	$4,4 \times 10^{-10}$	19	9,02	$9,6 \times 10^{-10}$
10	9,29	$5,1 \times 10^{-10}$	20	9,00	$10,0 \times 10^{-10}$

Для приведения значений  $K_2'$  к температуре in situ пользовались температурным коэффициентом, вычисленным по данным Буха (Harvey, 1955).

Как следует из табл. 3, величина второй константы диссоциации  $H_2CO_3$  при увеличении хлорности до 10‰ возрастает в 10 раз. Расчет содержания  $S^{2-}$  проводили по формуле (Левченко, 1950):

$$S^{2-} = \sum H_2S \frac{K_1' \times K_2'}{[H^+]^2 + K_1' [H^+] + K_1' \times K_2'}$$

где  $[S^{2-}]$  — молярная концентрация  $S^{2-}$ ,  $\sum H_2S$  — суммарное содержание сульфидов в молях,  $K_1'$  — первая кажущаяся константа диссоциации  $H_2S$ ,  $K_2'$  — вторая кажущаяся константа диссоциации  $H_2S$ ,  $[H^+]$  — концентрация водородных ионов.

В виду малой величины произведения  $K_1' \times K_2'$  это выражение в знаменателе опускаем.

Согласно опубликованным данным (Головин, 1959; Заводнов и Крюков, 1960; Туманова, Мищенко, Флисс, 1957; Kubli, 1946), полученным разными исследователями, значения истинной (термодинамической) первой константы диссоциации сероводорода ( $K_1$ ) отличаются сравнительно немного:  $pK_1$  составляло от 7,24 до 6,48 (при  $t=18, 20$  и  $25^\circ$ ). В то же время величины истинной второй константы диссоциации  $H_2S$  — ( $K_2$ ), полученные в последнее время, значительно выше данных, ранее известных, в результате величина  $pK_2$  колеблется от 14,92 до 12,31 (при температурах, указанных выше). И использованные в настоящей работе величины констант, приведены в табл. 4.

<sup>1</sup> Величина сульфидной щелочности в водах сероводородной зоны Черного моря не велика. Если принять, что большая часть сероводорода находится в форме  $HS^-$ , то даже в глубинных водах сульфидная щелочность составляет несколько процентов от общей щелочности.

## Использованные в данной работе константы диссоциации сероводородной кислоты в значениях их отрицательных логарифмов (рК)

рК <sub>1</sub> при 20°	рК <sub>1</sub>		рК <sub>2</sub> при 20°	рК <sub>2</sub>		Примечание
	общее выражение	для морской воды с хлорностью 12‰/∞		общее выражение	для морской воды с хлорностью 12‰/∞	
7,04	7,04— —0,4 √μ	6,78	14,92	14,92— —1,2 √μ	14,13	Ранее применяемые величины (Крюков, 1948; Скопинцев, 1957)
6,87	6,87— —0,4 √μ	6,97*	12,94	12,94— —1,5 √μ	12,14*	Новые величины (Головин, 1959; Заводнов и Крюков, 1960; Крюков и др., 1962)

\* Величины рК<sub>1</sub> и рК<sub>2</sub> приведены к температуре воды сероводородной зоны в Черном море (см. табл. 5)

Зависимость первой константы диссоциации от температуры выражается уравнением:  $K_1 = (0,063t + 0,02) \times 10^{-7}$ , второй:  $pK_2 = 12,94 - 0,016(t - 20)$ .

Расчет содержания  $OH^-$  производили по формуле:

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]},$$

где  $K_w$  — ионное произведение воды (а  $pK_w$  — отрицательный логарифм  $K_w$ ).

Согласно Буху, при 20°  $pK_w = 14,170 - 0,1517 \sqrt{Cl} + 0,0083 Cl$ ; при увеличении температуры на 1° величина  $pK_w$  уменьшается на 0,035.

Для морской воды с хлорностью 12‰/∞ при 8,5—9° величина  $pK_w = 14,30$ .

Для получения правильного представления о содержании в черноморской воде  $Mn^{2+}$  ( $Fe^{2+}$ ), находящегося в равновесии с гидратом закиси марганца (железа), необходимо учитывать окислительно-восстановительное состояние среды. В этом случае для аэробной зоны может быть применена для марганца формула, предложенная Е. А. Яриловой (1940) и уточненная И. П. Сердобольским (1950):

$$Eh = E'_0 - 0,029 \lg [Mn^{2+}] + 0,058 \sqrt{\mu} - 0,116 pH,$$

где  $Eh$  — измеренная величина окислительно-восстановительного потенциала воды по отношению к водородному электроду и  $E'_0 = +0,991$  в.

Для железа принята формула П. А. Крюкова (1948):

$$Eh = E'_0 - 0,058 \lg [Fe^{2+}] + 0,058 \sqrt{\mu} - 0,174 pH.$$

где  $E'_0 = +1,011$  в.

По экспериментальным исследованиям Л. П. Листовой (1961), в морской воде образование марганцевого осадка и его окисление в присутствии кислорода происходит более быстро и в области меньших величин рН по сравнению с чистыми растворами. Это, по мнению автора, объясняется наличием щелочного резерва в морской воде и каталитическими свойствами ее солей. Описанное явление, естественно, бу-

дет способствовать уменьшению концентрации марганца в морской воде.

В табл. 5 приведено вычисленное нами по вышеприведенным формулам содержание  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$  в воде различных зон Черного моря, а также исходные данные для этих расчетов (Бруевич, 1953; Скопинцев и Губин, 1955; Скопинцев, 1957; Скопинцев, Губин, Воробьева, Вершинина, 1958). Для  $\text{S}^{2-}$  расчет сделан по двум величинам констант диссоциации  $\text{H}_2\text{S}$ , приведенным в табл. 4.

На основании этих данных рассчитано содержание растворенного марганца (железа) в водах Черного моря, исходя из условий равновесия с их малорастворимыми солями. Эти расчеты производили по следующим формулам произведения растворимости (S):

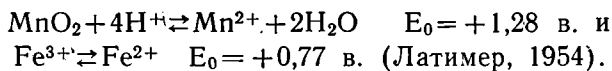
а) для карбонатов 
$$[\text{Mn}^{2+}] = \frac{S_{\text{MnCO}_3}}{[\text{CO}_3^{2-}]},$$

б) для гидратов 
$$[\text{Mn}^{2+}] = \frac{S_{\text{Mn}(\text{OH})_2} [\text{H}^+]^2}{K_w^2},$$

в) для сульфидов 
$$[\text{Mn}^{2+}] = \frac{S_{\text{MnS}}}{[\text{S}^{2-}]}$$

и по вышеприведенным уравнениям соответствующих окислительно-восстановительных систем. Во всех случаях учитывалась ионная сила морской воды (за исключением гидратов марганца и железа, имеющих наибольшие значения растворимости). Результаты этих расчетов помещены в табл. 6; они выражены в молях<sup>1</sup> на 1 л, а для миллиграммных количеств в весовых единицах (приведено в скобках). В случае сульфидов расчет сделан по двум величинам констант диссоциации  $\text{H}_2\text{S}$ , вычисленным по двум величинам констант диссоциации  $\text{H}_2\text{S}$ , приведенным в табл. 4.

Из приведенных в табл. 6 данных видно, что в кислородной зоне основным фактором, ограничивающим содержание растворенного закисного марганца и тем более закисного железа, является окислительная (аэробная) обстановка среды<sup>2</sup>; это хорошо иллюстрируется кривой распределения окислительно-восстановительного потенциала (см. фиг. 1). Проведенные расчеты по произведению растворимости гидратов, которые дали высокие количества закисного марганца и железа, указывают лишней раз на необходимость учета окислительно-восстановительного потенциала среды для химических элементов, образующих соединения различной валентности. Здесь мы не приводим расчетных данных по содержанию растворенных соединений окисного марганца и железа; вполне очевидно, что их концентрация в кислородной зоне Черного моря должна быть значительно меньше по сравнению с их закисными соединениями. Действительно, нормальные окислительные потенциалы ( $E_0$ ) обеих систем значительны по сравнению с величинами окислительно-восстановительного потенциала, наблюдаемого в кислородной зоне в системах:



Таким образом, расчет показывает, что в верхней части кислородной зоны не может быть растворенного марганца в аналитически определяемых количествах, что и подтверждается экспериментальными данными. Но уже в нижней части этой зоны содержание закисного

<sup>1</sup> Под термином моль здесь подразумевается и граммоллекула соединения, и грамм-атом элемента, и грамм-ион того или иного иона.

<sup>2</sup> То же самое должно иметь место и в водах океана.

Таблица 5

Исходные данные для расчетов содержания в черноморской воде  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$  и результаты вычисления их концентраций

Зона	Глубина, м	Cl ‰	t°	Eh в в.	+O <sub>2</sub> . % от полного насыщения	H <sub>2</sub> S, мг/л	pH	Общая щелочность гр экв/л	pK' <sub>3CO<sub>2</sub></sub>	[CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ]	Ионное произведе- ние воды pK <sub>w</sub>	pOH	pK' <sub>1H<sub>2</sub>S</sub>	pK' <sub>2H<sub>2</sub>S</sub>	[S <sup>2-</sup> ]
Кислород- ная	0	10,2	22*	+0,46	80—130	0	8,36	3,24×10 <sup>-3</sup>	9,28	31,7×10 <sup>-5</sup>	13,85	5,49	—	—	
	50—100	11,6	7	+0,30	3—25	0	7,88	3,28×10 <sup>-3</sup>	9,37	9,8×10 <sup>-5</sup>	14,41	6,53	—	—	
Промежу- точная	150—250	12,0	8,5	от +0,30 до -0,10	≤3	от 0,10 до 2,0	7,87	3,34×10 <sup>-3</sup>	9,34	9,3×10 <sup>-5</sup>	14,30	6,43	—	—	
Сероводо- родная	300	12,0	9	-0,10	0	≈2,0	7,86	3,46×10 <sup>-3</sup>	9,34	9,3×10 <sup>-5</sup>	14,30	6,44	а) 6,78**	14,13**	2,5×10 <sup>-11</sup>
	Придон- ная	12,3	9	-0,20	0	10,0	7,71	4,20×10 <sup>-3</sup>	9,34	9,2×10 <sup>-5</sup>	14,30	6,59	б) 6,97 а) 6,78**	12,14 14,13**	1,8×10 <sup>-9</sup> 1,3×10 <sup>-10</sup>
													б) 6,97	12,14	0,9×10 <sup>-8</sup>

\* Температура воды в летний период.

\*\* Не приведено к температуре in situ.

Расчетное равновесное содержание  $Mn^{2+}$  и  $Fe^{2+}$  в воде различных зон Черного моря в  $моль/л$  и в  $мг/л$  (в скобках)

Элемент	Кислородная зона		Сероводородная зона		Примечание
	верхняя часть	нижняя часть	верхняя часть	нижняя часть	
$Mn^{2+}$	$1 \times 10^{-14,0}$	$4,0 \times 10^{-7}$ (0,022 мг/л)	—	—	По уравнению соответствующей окислительно-восстановительной системы*
$Fe^{2+}$	$1,6 \times 10^{-15}$	$2 \times 10^{-11}$			
$Mn^{2+}$	$10^{-1,07}$	$10^{0,51}$	$10^{0,45}$	$10^{0,45}$	По произведению растворимости гидратов**
$Fe^{2+}$	$10^{-3,14}$	$2,1 \times 10^{-2,0}$	$1,8 \times 10^{-2,0}$	$1,8 \times 10^{-2,0}$	
$Mn^{2+}$	$2,7 \times 10^{-5}$ (1,5 мг/л)	$9,0 \times 10^{-5}$ (5 мг/л)	$9,6 \times 10^{-5}$ (5,2 мг/л)	$9,6 \times 10^{-5}$ (5,2 мг/л)	По произведению растворимости карбонатов
$Fe^{2+}$	$6,6 \times 10^{-6}$ (0,37 мг/л)	$2,2 \times 10^{-5}$ (1,2 мг/л)	$2,3 \times 10^{-5}$ (1,3 мг/л)	$2,3 \times 10^{-5}$ (1,3 мг/л)	
$Mn^{2+}$	—	—	а) $2,8 \times 10^{-3}$ (154 мг/л)	а) $5,4 \times 10^{-4}$ (30 мг/л)	По произведению растворимости сульфидов: а — рассчитано по ранее применявшимся константам диссоциации
$Fe^{2+}$	—	—	» $4,0 \times 10^{-7}$ (0,022 мг/л)	» $8,1 \times 10^{-8}$ (0,004 мг/л)	
$Mn^{2+}$	—	—	б) $3,9 \times 10^{-5}$ (2 мг/л)	б) $7,8 \times 10^{-6}$ (0,4 мг/л)	б — рассчитано по новым величинам констант диссоциации
$Fe^{2+}$	—	—	» $5,5 \times 10^{-9}$	» $1,1 \times 10^{-9}$	

\* Во всех случаях расчеты приведены к температуре *in situ* за исключением расчетов, произведенных для окислительно-восстановительной системы.

\*\* Если для  $MnS$  исходить из произведения растворимости  $S_{MnS} = 6,2 \times 10^{-22}$  (для зеленой модификации), то содержание марганца даже при расчете по а будет  $2,4 \times 10^{-9}$  *мол/л* и  $4,8 \times 10^{-10}$  *мол/л*.

марганца может достигать микрограммных количеств. Как показывают аналитические данные (см. табл. 1), содержание марганца на глубине 100 м составляло: 0; 0; 4; 10; 10; 280 и 495 *мкг/л* (в которых, как уже отмечалось, преобладающая часть находится в растворенном состоянии). Мы видим, что на трех станциях найденное количество марганца (от 4 до 10 *мкг/л*) близко к расчетному, на четырех других — соответствует крайним значениям его содержания в воде Черного моря, т. е. равно или аналитическому нулю или около 0,5 *мг/л*. Напомним, что растворенный марганец практически не был найден в поверхностных водах (0—50 м), а максимальное его количество (до 0,5 *мг/л*) было прослежено на отдельных станциях до глубины 500 м.

Очевидно, как полное отсутствие марганца на глубине 100 м, в одних случаях, так и высокое его содержание на этой глубине, в других случаях, является в какой-то степени следствием вертикального перемещения вод. Отметим здесь, что во всей кислородной зоне расчетное содержание растворенного железа не достигает аналитически определяемого количества, что полностью согласуется с результатами анализов, выполненных М. А. Добжанской и Т. А. Пшениной (1958), Б. А. Скопинцевым и Т. П. Поповой (1960). Эти расчетные данные (как и данные по промежуточной зоне) лишней раз подтверждают справедливость известных выводов о меньшей устойчивости растворенных закисных соединений железа по сравнению с соответствующими соединениями марганца. Последние окисляются и в последующем переходят в малорастворимые соединения при более высоких значениях рН и Eh (Страхов и др., 1954).

В сероводородной зоне расчетное равновесное содержание марганца сильно меняется в зависимости от той величины константы диссо-

циации  $H_2S$ , которая была использована при расчете. Если пользоваться ранее применявшимися величинами констант диссоциации  $H_2S$ , то основным фактором, лимитирующим содержание растворенного марганца, будет карбонат-ион, и в этом случае расчетное равновесное содержание марганца во всей зоне составит около 5 мг/л.

Для растворенного железа уже сульфид-ион будет основным фактором, ограничивающим растворимость железа; однако его расчетное равновесное содержание в верхней части сероводородной зоны составляет все же около 20 мкг/л<sup>1</sup>, фактическое же содержание на указанной глубине близко к аналитическому нулю (Добржанская и Пшенина, 1958).

Совершенно другие результаты получаются, если при расчете пользоваться новыми величинами констант диссоциации (см. табл. 6, б). В этом случае сульфиды ограничивают растворимость марганца и расчетное равновесное содержание растворенного марганца и железа во всей сероводородной зоне близко к фактически найденному. При этом их расчетное содержание также выше в верхней части этой зоны, что соответствует меньшему содержанию здесь сероводорода.

Приведенная на фиг. 1 кривая распределения марганца в воде Черного моря является хорошей иллюстрацией вышесказанного.

Мы не проводили расчета содержания Mn (Fe) в промежуточной зоне Черного моря, расположенной на глубине между 125 (150) и 250 (300) м; по данным табл. 5, химическая характеристика вод этой зоны сильно изменчива из-за непосредственного влияния и кислородной, и сероводородной зон. Во всяком случае наблюдающийся рост содержания марганца от верхней границы промежуточной зоны к нижней вполне естествен (учитывая распределение  $O_2$  в этой зоне).

В заключение отметим, что приведенные нами расчеты требуют дальнейших уточнений с учетом новых физико-химических величин. Также необходимо получить и новые данные по распределению марганца в Черном море, так как использованные нами средние данные, как уже отмечалось выше, могут рассматриваться еще как предварительные. И, наконец, как показывает расчет, зеленая модификация марганца не может образоваться в черноморской воде.

### НЕКОТОРЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ БАЛАНСА МАРГАНЦА

Решение этой задачи представляет большой интерес и значение (Вернадский, 1934). Однако в настоящее время мы еще не располагаем всеми составляющими такого баланса, поэтому ограничимся некоторыми предварительными подсчетами.

Для вычисления объема Черного моря с глубины 200 м до дна, мы воспользовались данными, любезно представленными В. А. Никифоровским, по площадям между отдельными изобатами. Вычисленный объем в указанных пределах составляет около 455 000 км<sup>3</sup> или 80% от всего объема моря. Выше мы уже приняли среднее содержание общего марганца в воде Черного моря, в толще воды от 200 м до дна, равным 0,27 мг/л; напомним, что основная масса марганца приходится на растворенную минеральную его форму. Тогда среднее содержание общего (и практически растворенного) марганца в Черном море ниже глубины 200 м составляет около  $455\,000\text{ км}^3 \times 0,27\text{ мг/л} = 1 \times 10^8\text{ т}$ .

Таким образом около 0,1 млрд. т марганца находится в водах сероводородной толщи Черного моря, что несомненно представляется весьма значительным. Если считается, что железо-марганцовые конкреции

<sup>1</sup> Вычисленное в этом случае равновесное содержание марганца по отношению к сернистому марганцу составляет 30—150 мг/л.

на дне Тихого океана составляют  $\approx 100$  млрд. т (Зенкевич, 1961), то при среднем содержании марганца в конкрециях до 20% его количество на дне Тихого океана равно около  $20 \times 10^9$  т. По подсчетам А. Е. Ферсмана (1939), запасы марганца в Чиатурах ориентировочно составляют 150 млн. т.

По-видимому, столь значительное содержание марганца в воде сероводородной части Черного моря должно сказаться и на содержании его в донных отложениях. Возможно, что в данном случае могут быть показательными отношения железа к марганцу (Fe:Mn), вычисленные нами по данным М. А. Глаголевой (1961). Это отношение в Черном море составляет для ракушников — 37, песков — 45, алевроитов — 49, глинистого ила — 67, глинисто-известкового ила — 59 и для известково-глинистого ила — 52<sup>1</sup>.

Таким образом, указанное отношение имеет наибольшее значение для осадков глубоководной части моря, где марганец в противоположность железу далеко не полностью переходит в донные отложения.

Каково же ежегодное поступление марганца в Черное море с водами речного стока, являющегося основным его источником?

В настоящее время мы располагаем соответствующими данными, полученными Г. С. Коноваловым (1959) для растворенной формы марганца в паводковый и меженный периоды, а также М. А. Глаголевой (1959) и Н. М. Страховым (1959) — для периода паводка, характеризующего растворенный<sup>2</sup> и взвешенный марганец, полученный в форме грубых (частицы диаметром  $>0,001$  мм) и тонких взвесей (диаметром  $<0,001$  мм).

Указанные авторы исследовали низовья главнейших рек Азово-Черноморского бассейна, которые дают 89% от общего стока рек бассейна. Дон и Кубань, впадающие в Азовское море, дают около 10% общего стока бассейна. В табл. 7 приведены результаты определений этих авторов по содержанию марганца в реках; расчеты в микрограммах на

Таблица 7

Исходные данные для расчета ежегодного выноса марганца с речными водами в Черное море

Река	Среднегодовой сток рек, км <sup>3</sup>	Среднегодовой сток взвесей, т $\times 10^6$	Mn в мкг в расчете на 1 л воды					Mn во взвешях, %	
			по данным Г. С. Коновалова, среднегодовой растворенный	по данным М. А. Глаголевой, в паводок			общий	легкорастворимый	
				растворенный	грубых	тонких			сумма
Дунай . . . . .	184	75,5	40,0	23	177	4	204	0,10	0,065
Днепр . . . . .	10	2,5	55,7	—	—	—	—	—	—
Южный Буг . . . . .	2,7	0,53	14,6	—	—	—	—	—	—
Днепр . . . . .	53	2,12	8,5	20	23	11	53	0,12	0,078
Дон . . . . .	28	6,4	3,1	39	60	9	108	0,087	0,057
Кубань . . . . .	11	7,7	3,7	30	116	22	168	0,072	0,047
Риони . . . . .	13	8,33	530	31	2880	31	2942	1,16	0,156
Чорох . . . . .	7,8	6,9	—	13	53	5	71	0,088	0,057
Прочие реки . . . . .	39,5	2,6	—	—	—	—	—	—	—
Сумма . . . . .	349	112,6	—	—	—	—	—	—	—

<sup>1</sup> В горных породах это отношение в среднем равно 50 (Ферсман, 1939).

<sup>2</sup> Истинно растворенный и коллоидно растворенный марганец.



литр, по материалам М. А. Глаголевой, сделаны нами. В этой же таблице помещены данные по среднегодовому стоку рек (Алмазов, 1962; Зайков, 1946) и среднегодовому стоку взвесей (Алмазов, 1962; Лопатин, 1952).

По материалам М. А. Глаголевой нами также рассчитано как общее содержание марганца во взвесах (в процентах на воздушно-сухое вещество), так и его легкорастворимая форма, т. е. та часть марганца, которая растворяется в 5%-ной азотной кислоте и которая представляет собой главным образом коллоидную гидроокись марганца (и карбонат марганца). Результаты определения истиннорастворенного марганца (табл. 7), выполненные этими авторами, несколько различаются. Для дальнейших расчетов этой формы марганца мы пользовались данными Г. С. Коновалова, так как они получены для большего числа рек по результатам анализа нескольких проб воды. Им также приведены данные по годовому выносу марганца реками со всего бассейна Черного и Азовского морей.

Как это следует из табл. 7, общее содержание марганца во взвесах изученных рек, за исключением р. Риони, колеблется от 0,088 до 0,12%, что в среднем составляет 0,093%. Эта величина близка к кларковому значению марганца в литосфере, равному 0,090% (Виноградов, 1952). Особенно высокое содержание марганца во взвесах р. Риони (1,16%) связано с месторождением этого элемента в Чиатурах. Это учтено при дальнейших расчетах.

Как видно из данных М. А. Глаголевой, марганец в речных водах находится главным образом во взвесах (от 60 до 99%). Таким образом, на растворенный марганец в среднем приходится всего 20%. Взвешенный марганец в преобладающей степени представлен легкорастворимой формой (65—90%) от всего взвешенного марганца (за исключением данных по р. Риони). Согласно расчетам содержание легкорастворимого марганца во взвесах колеблется, опять-таки за исключением р. Риони, от 0,047 до 0,78% и в среднем равно 0,060%; для р. Риони — 0,156%.

На основании вычисленного среднего содержания марганца во взвесах всех исследованных рек (кроме р. Риони) и среднегодового стока взвесей (кроме р. Риони) рассчитана предварительная величина ежегодного выноса как общего взвешенного марганца, так и легкорастворимой его формы. Эти данные приведены в табл. 8; там же помещены данные по выносу растворенного марганца. Отдельно все эти сведения приведены и для р. Риони.

Таким образом, общее количество марганца, ежегодно выносимого реками бассейна Черного и Азовского морей, составляет около  $21 \times 10^4$  т. На долю растворенного марганца приходится всего около 10%, остальной марганец выносится во взвешенном состоянии.

Если полагать, что находящиеся в воде Черного моря  $1 \times 10^8$  т марганца принесены речными водами в растворенном состоянии, то при современном его выносе этот уровень может быть достигнут за

$$\frac{1 \times 10^8 \text{ т}}{1,8 \times 10^4 \text{ т}} = 5500 \text{ лет.}$$

Однако в условиях сероводородной зоны Черного моря легкорастворимый марганец взвесей, представленный в основном гидроокисью, должен восстанавливаться до гидроокиси, а последняя, как видно из данных табл. 6, характеризуется сравнительно высокой растворимостью.

Какое же количество гидроокиси марганца восстановится до гидроокиси марганца за время прохождения взвеси через слой воды до дна?

Среднегодовой вынос марганца реками бассейна Черного и Азовского морей и ежегодный принос его в Черное море

Содержание марганца в различных формах	Расчеты ежегодного выноса Мп реками, т	Расчеты ежегодного приноса Мп реками в Черное море, т
Общий Мп во взвесах: без р. Риони	$104,3 \times 10^6 \text{ т взвесей} \times 0,093\% = 9,7 \times 10^4$ $8,33 \times 10^6 \text{ т взвесей} \times 1,16\% = 9,7 \times 10^4$	$7,3 \times 10^4$ $7,3 \times 10^4$
Растворенный Мп: без р. Дунай р. Дунай	по Г. С. Коновалову = $1,08 \times 10^4$ $184 \times 10^9 \text{ м}^3 \text{ воды} \times 40 \text{ мкг/л} = 0,74 \times 10^4$	$1,08 \times 10^4$ $0,74 \times 10^4$
Легкорастворимый Мп во взвесах: без р. Риони р. Риони	$104,3 \times 10^6 \text{ т взвесей} \times 0,060\% = 6,3 \times 10^4$ $8,33 \times 10^6 \text{ т взвесей} \times 0,156\% = 1,3 \times 10^4$	$4,7 \times 10^4$ $1,0 \times 10^4$
	$21,2 \times 10^4$ $9,4 \times 10^4$	$16,4 \times 10^4$ $7,5 \times 10^4$

Вполне вероятно, что в естественных условиях взвесь гидроокиси марганца осаждается совместно со взвесью гидроокиси железа. Как писал Н. М. Страхов (1959, стр. 112), «даже при прохождении почти через всю сероводородную зону редуцируется лишь 20% внесенного во взвесах гидроокисного железа». Можно ли принять данную степень восстановления и для гидроокиси марганца? Сейчас это нельзя сказать определенно, так как величина нормального окислительно-восстановительного потенциала для соединений железа значительно ниже, чем для соединений марганца.

Таким образом, восстановление последних должно протекать быстрее, тем более в нейтральных (слабощелочных) условиях. Поэтому производимые ниже расчеты выноса легкорастворимого марганца взвесей будут выполнены в двух вариантах.

Если принять, что весь легкорастворимый марганец речных взвесей может восстановиться в сероводородной зоне Черного моря и перейти в растворенное состояние, то, как это приведено в табл. 8, сумма этой формы марганца и растворенного марганца речного стока составит уже около половины от всего выносимого марганца, т. е. около  $9 \times 10^4 \text{ т}^1$ .

Однако при таких расчетах выноса взвешенного марганца нельзя считать, что весь он действительно попадает в море. Как отмечает Г. В. Лопатин (1952, стр. 160), при произведенном им вычислении ежегодный сток взвесей «...подсчитан без учета потерь взвесей в дельтах рек». Таким образом «...количество взвесей, выносимых за пределы дельты, т. е. непосредственно в моря и океаны, будет в большинстве случаев существенно меньше величин стока наносов, указанных в таблице».

Если принять, что около 25% взвесей речных вод задерживается в дельтах, то следует внести соответствующие исправления и в расчеты взвешенного марганца, ежегодно приносимого реками в Черное море. Результаты этих расчетов и приведены в последней графе табл. 8.

<sup>1</sup> Включенный в эту величину вынос марганца Доном и Кубанью сказывается в малой степени на сумме всего выносимого марганца.

В этом случае ежегодный общий принос марганца в Черное море около  $16,4 \times 10^4$  т, из них на долю взвешенного марганца приходится около  $14,6 \times 10^4$  т. Сумма приносимого растворенного и взвешенного легкорастворимого марганца — около  $7,5 \times 10^4$  т. Эта величина составляет около 0,07% от всего количества марганца, находящегося в Черном море в растворенном состоянии. При таком поступлении марганца в Черное море уровень современного содержания марганца в сероводородной зоне Черного моря будет достигнут примерно за 1300 лет.

Если же считать, что только 20% гидроокиси марганца восстановится в сероводородной зоне Черного моря, то сумма приносимой легкорастворимой части взвешенного и растворенного марганца составляет около  $3 \times 10^4$  т. В этом случае вышеприведенное время удлинится до 3000 лет.

Основываясь на приведенных выше (см. табл. 6) расчетах, можно полагать, что растворенный марганец в Черном море в настоящее время находится в насыщенном состоянии, поэтому сейчас ежегодное его поступление в донные отложения моря практически равно ежегодному приносу реками. Такое динамическое равновесие содержания марганца в воде Черного моря конечно не предполагает неизменности его состояния.

Исходя из современного представления о вертикальном обмене вод в Черном море, следует полагать, что в местах подъема вод происходит поступление растворенного закисного марганца в нижнюю часть кислородной зоны, где происходит его окисление с образованием труднорастворимых окисных соединений<sup>1</sup> (с соответственным потреблением кислорода). Последние вместе со взвесями, приносимыми речным стоком, погружаются в сероводородную зону, концентрируясь в некоторой степени в верхней ее части. При условии насыщенности воды сероводородной зоны закисным марганцем взвешенный марганец в настоящее время распределяется во всей ее толще и постепенно осаждается на дне моря. Естественно полагать, что при прохождении через сероводородную зону окисленные, труднорастворимые, соединения марганца будут восстанавливаться. Таким образом, эти соединения могут рассматриваться как переносчики соответствующего количества кислорода в глубины Черного моря.

Повышенная концентрация марганца в верхней части сероводородной зоны Черного моря обусловлена так же, как это отмечалось выше, и наибольшей растворимостью его закисных соединений в этой части.

Представляет интерес вопрос о поступлении растворимых соединений закисного марганца из донных отложений в придонную воду.

К сожалению, в настоящее время нет сведений о содержании растворенного марганца в грунтовых растворах (иловых водах) донных осадков Черного моря. Согласно исследованиям И. И. Волкова (Остроумов, Волков и Фомина, 1961), содержание свободного сероводорода в иловых водах большей части донных отложений глубоководной зоны Черного моря составляет от 8 до 12 мг/л, в меньшей — от 3 до 8 мг/л и в совсем малой — больше 12 мг/л. Таким образом, в большей части донных отложений содержание сероводорода в иловых водах близко к его содержанию в глубинных водах Черного моря. При меньшем содержании сероводорода в иловых водах, очевидно, возможно поступление марганца в наддонную воду, а в случае же большего его содержания возможно уменьшение содержания Mn в наддонной воде.

Очевидно, что для окончательного разрешения вопроса о степени насыщенности воды Черного моря закисным марганцем, необходимо поставить соответствующие опыты в условиях, аналогичных глубинным водам Черного моря.

<sup>1</sup> Аналогично тому, что имеет место в пресноводных водоемах (Францев, 1959).

## ВЫВОДЫ

Для уточнения ранее проведенных исследований выполнены новые определения общего марганца в воде Черного моря; его предварительная концентрация была произведена при помощи гидрата магния, получаемого при подщелачивании морской воды. Найденное общее содержание марганца составляет, как это и было получено В. В. Мокиевской, от 0,0 до 0,5 мг/л. Минимальная концентрация содержится в верхнем слое от 0 до 50 м; в слое 100—300 м наблюдаются большие колебания содержания марганца от 0 до 0,5 мг/л. Слой ниже 500 м характеризуется более постоянным, но в то же время несколько меньшим содержанием марганца; в глубинных слоях его количества достигают до 0,2 мг/л.

2. По данным анализа рассчитано содержание в воде Черного моря гидроксильных ионов, карбонатов и сульфидов. На основании этих данных вычислена концентрация растворенного марганца в морской воде в условиях равновесия с твердой фазой. При всех вычислениях учитывалось влияние ионной силы морской воды.

В результате определены основные факторы, органичивающие содержание растворенного марганца в воде, разных зон Черного моря. Для верхней (кислородной) зоны — это окислительно-восстановительное состояние воды, для нижней сероводородной зоны — растворимость сернистого марганца.

3. Сопоставление вычисленных и фактических данных по содержанию марганца (и железа) в воде Черного моря дает достаточно хорошее совпадение и подтверждает правильность установленных ограничивающих факторов. Можно предполагать, что в сероводородной зоне марганец находится в состоянии насыщения.

4. Предварительные подсчеты баланса марганца в воде Черного моря дают общее его содержание около  $1 \times 10^8$  т; основная форма его нахождения в море — в виде растворенных двухвалентных соединений. Согласно предварительным расчетам ежегодно в Черное море приносится около  $16 \times 10^4$  т общего марганца, из них около  $2 \times 10^4$  т — в растворенном состоянии. В общей сумме  $14,6 \times 10^4$  т взвешенного марганца около  $5,7 \times 10^4$  т (или ~40%) представлено легкорастворимой формой.

5. Наблюдающиеся значительные колебания содержания марганца в промежуточной зоне Черного моря, лежащей между кислородной и сероводородной зонами, по-видимому в значительной степени обусловлены вертикальным обменом воды.

## ЛИТЕРАТУРА

- Алмазов А. М. Гидрохимия устьевых областей рек. Киев, Изд-во АН УССР, 1962.
- Бруевич С. В. Методика химической океанографии. М., Изд-во Центр. упр. Единой гидрометслужбы, 1933.
- Бруевич С. В. Химия и биологическая продуктивность Черного моря.— Труды Ин-та океанол. АН СССР, 1953, 7.
- Вернадский В. И. Очерки геохимии. 4 изд. М.—Л., Гореолнефтеиздат, 1934.
- Виноградов А. П. Геохимия. Большая советская энциклопедия, т. 10. М., 1952.
- Глаголева М. А. Форма миграции элементов в речных водах. В кн.: К познанию диагенеза осадков. М., Изд-во АН СССР, 1959.
- Глаголева М. А. К геохимии осадков Черного моря. В кн.: Современные осадки морей и океанов. М., Изд-во АН СССР, 1961.
- Головин Ф. И. Термодинамическая константа первой ступени диссоциации сероводородной кислоты в водных растворах при различной температуре.— Гидрохимические материалы, 1959, 29.
- Добржанская М. А., Пшенина Т. А. Некоторые данные о содержании и распределении железа в Черном море.— Докл. АН СССР, 1958, 123, № 5.
- Заводнов С. С., Крюков П. А. О величине второй константы диссоциации сероводородной кислоты.— Изв. АН СССР. отд. хим. наук, 1960, № 9.

- Зайков Б. Д. Средний сток и его распределение в году на территории СССР. Л.—М., Изд-во АН СССР, 1946.
- Зенкевич Л. А. Исследования мирового океана. М., Изд-во «Знание», 1961.
- Коновалов Д. С. Вынос микроэлементов главнейшими реками СССР.— Докл. АН СССР, 1959, 129, № 4.
- Крюков П. А. Окислительно-восстановительное состояние вод группы Кавказских минеральных вод.— Гидрохимические материалы, 1948, 14.
- Крюков П. А., Заводнов С. С., Горемыкин В. Э. Сульфидно-карбонатное равновесие и окислительно-восстановительное состояние серы в минеральных водах района Кавказских минеральных вод.— Докл. АН СССР, 1962, 142, № 1.
- Латимер В. Окислительное состояние элементов и их потенциалы в водных растворах. М., ИЛ, 1954.
- Левченко В. М. Об окислительно-восстановительном потенциале серы.— Гидрохимические материалы, 1950, 17.
- Листова А. П. Физико-химические исследования условий образования окисных и карбонатных руд марганца. М., Изд-во АН СССР, 1961.
- Лопатин Г. В. Наносы рек СССР. (Образование и переносы) М., Географиздат, 1952.
- Мокиевская В. В. Марганец в воде Черного моря.— Докл. АН СССР, 1961, 137, № 6.
- Остроумов Э. А., Волков И. И., Фомина Л. С. Распределение форм скопленной серы в донных отложениях Черного моря. В кн.: Современные осадки морей и океанов. М., Изд-во АН СССР, 1961.
- Сердобольский И. П. Влияние почвенных условий на превращение соединений марганца в почвах.— Труды Почв. ин-та АН СССР, 1950, 33.
- Скопинцев Б. А. Изучение окислительно-восстановительного потенциала вод Черного моря.— Гидрохимические материалы, 1957, 27.
- Скопинцев Б. А., Губин Ф. А. Некоторые результаты гидрохимических исследований в Черном море в 1952 и 1953 гг.— Труды Морского гидрофиз. ин-та АН СССР, 1955, 5.
- Скопинцев Б. А., Попова Т. П. Некоторые результаты определения содержания железа, марганца и меди в воде Черного моря.— Труды Морского гидрофиз. ин-та АН СССР, 1960, 19.
- Скопинцев Б. А., Губин Ф. А., Воробьева Р. В., Вершинина О. А. Содержание главных компонентов солевого состава в воде Черного моря и некоторые вопросы обмена вод.— Труды Морского гидрофиз. ин-та АН СССР, т. XIII, М., Изд-во АН СССР, 1958.
- Страхов Н. М. Форма железа в отложениях Черного моря и их значение для теории диагенеза. В кн.: К познанию диагенеза осадков. М., Изд-во АН СССР, 1959.
- Страхов Н. М. и др. Образование осадков в современных водоемах. М., Изд-во АН СССР, 1954.
- Туманова Т. А., Мищенко К. П., Флисс Е. Е. О диссоциации сероводорода в водных растворах.— Журнал неорганической химии, 1957, 2, № 9.
- Ферман А. Е. Геохимия, т. 4. Л., Госхимтехиздат, 1939.
- Францев А. В. Марганец в Учинском водохранилище.— Труды Всес. гидробиол. об-ва, 1959, 9.
- Ярилова Е. А. Исследования в области миграции марганца в почвах.— Труды Почв. ин-та АН СССР, 1940, 24.
- Harvey H. M. The chemistry and fertility of sea water. Cambridge, 1955.
- Kubli H. Die Dissotiation von Schwefelwasserstoff.— Helv. chim. acta, 1946, 29.
- Sverdrup H., Johnson M., Fleming R. The Oceans. Prentice-Hall, N. Y., 1952.

## СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие . . . . .	5
<i>Л. Е. Штеренберг.</i> Очерк геохимии Северо-Уральских марганцевых месторождений . . . . .	9
<i>И. М. Варенцов.</i> К геохимии олигоцена Южно-Украинского марганцеводного бассейна (о распределении Mn, Fe, P, CO <sub>2</sub> и C <sub>орг</sub> в харьковских отложениях) . . . . .	72
<i>Б. А. Скопинцев и Т. П. Попова.</i> О накоплении марганца в водах сероводородных бассейнов на примере Черного моря . . . . .	165

---

## CONTENTS

Foreword . . . . .	5
<i>L. E. Sterenberg.</i> Geochemistry of manganese deposits in Northern Urals . . . . .	9
<i>I. M. Varentsov.</i> The geochemistry of the oligocene of the South Ukrainian manganese basin (On the distribution of Mn, Fe, P, CO <sub>2</sub> and C <sub>org</sub> in Kharkovian deposits) . . . . .	72
<i>B. A. Skopintsev and T. P. Popova.</i> On the accumulation of manganese in the waters of hydrogen sulphide basins as exemplified by the Black Sea . . . . .	165

Штеренберг Л. Е., Варенцов И. М.,  
Скопинцев Б. А., Попова Т. П.

**Геохимия осадочных месторождений  
марганца**

Труды Геологического института, вып. 97

*Утверждено к печати Геологическим институтом  
Академии наук СССР*

Редактор издательства Л. В. Миракова  
Технический редактор Ю. В. Рылина

РИСО АН СССР № 22—54В. Сдано в набор 1/VI 1963 г.

Подписано к печати 12/IX 1963 г.

Формат 70×108<sup>1</sup>/<sub>16</sub> Печ. л. 11,5+3 вкл.

Усл. печ. л. 14,38+3 вкл.

Уч.-изд. л. 16,8 (15,9+0,9 вкл.)

Тираж 1000 экз. Т. 12607. Изд. № 1842. Тип. зак. № 5722

*Цена 1 р. 18 к.*

Издательство Академии наук СССР.  
Москва, К-62, Подсосенский пер., 21

---

2-я типография Издательства АН СССР.  
Москва, Г-99, Шубинский пер., 10

ИСПРАВЛЕНИЯ И ОПЕЧАТКИ

Страница	Строка	Напечатано	Должно быть
78	29 стр.	в	и
147	10 стр.	и фиг. 12)	и фиг. 13)
148	11 св.	(см. фиг. 1 и 12)	(см. фиг. 1 и 13)
148	13 стр.	(см. фиг. 1 и 13)	(см. фиг. 1 и 14)
162	7 св.	№ 2	№ 3

Примечание к таблице № 39. На 160 стр. в графе 4 по вине автора написано  $\times 10^{-8}$ , тогда как следует читать  $\times 10^{-4}$  по всей колонке.



1р. 18 к.