

УДК 551

ПРОБЛЕМЫ СИДЕРИТООБРАЗОВАНИЯ И ЖЕЛЕЗОРУДНЫЕ ЭПОХИ. СООБЩЕНИЕ 2. ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ФАНЕРОЗОЙСКОГО И ДОКЕМБРИЙСКОГО ЖЕЛЕЗОРУДНОГО ПРОЦЕССА

© 2004 г. В. Н. Холодов, Г. Ю. Бутузова

Геологический институт РАН
119017 Москва, Пыжевский пер., 7
Поступила в редакцию 22.12.2003 г.

Показано, что торфяные болота, рождающие угленосные и сидеритоносные отложения, являются генератором железосодержащих растворов, причем значительная часть железа эмигрирует из них в виде металлоорганических соединений. Устойчивость железоорганических комплексов создает благоприятные условия для позднего, диагенетически-катагенетического образования сидеритов в смежных палеоморях.

Установлена субсинхронность формирования углей, горючих и “черных” сланцев фанерозоя и морских оолитовых гётит-хлорит-сидеритовых руд. Обсуждается влияние вулканической деятельности на формирование железорудных эпох в докембрии и фанерозое и подчеркивается значение сидеритообразования в общем развитии осадочного железорудного процесса.

ТОРФЯНЫЕ БОЛОТА КАК ИСТОЧНИК ЖЕЛЕЗИСТЫХ РАСТВОРОВ

Торфяные болота исследовались еще с середины XVIII века; им были посвящены работы В.В. Докучаева, И.И. Жилинского, В.И. Вернадского, В.Н. Сукачева, Н.А. Тутковского, Д.А. Герасимова, Г.И. Панфилова, С.Н. Тюремного, Н.М. Страхова, Д.С. Орлова, Г.И. Бушинского, М.Н. Никонова, П.П. Тимофеева, Л.И. Боголюбовой, В.А. Ковалева, А.И. Перельмана, В.Г. Матухиной и др.

В трудах В.Н. Сукачева [1964] было предложено по способу питания различать верховые болота, возникающие под действием атмосферных вод, и низовые болота – результат деятельности подземных вод и атмосферных осадков.

С точки зрения металлогении железорудных месторождений для нас наибольший интерес представляют низовые торфяные болота, нередко располагающиеся вдоль побережий морей и в дельтах рек; с ними обычно пространственно связано огромное по размаху паралическое угленакпление.

Болота представляют собой аккумулятивные образования, в которых при постоянном или временном переувлажнении накапливается значительная растительная биомасса и минеральные скопления различного генезиса. При этом, в процессе оторфования и углефикации растительная масса существенно меняет геохимическую обстановку в болотных водах, что и дает толчок к образованию железорудных, фосфатных и алюмокремниевых новообразований, возникающих внутри и по периферии болот.

Сама растительная масса при этом трансформируется и постепенно превращается в торф, затем по мере погружения – в бурый уголь, в многочисленные разновидности каменных углей и, наконец, в антрациты, завершая этим длительный путь уплотнения, обезвоживания, молекулярной перестройки и обуглероживания.

Главным геохимическим процессом, характерным для торфяных болот, является оторфование – сочетание тления, гумификации и битуминизации органического вещества наземных растений, протекающее при активном участии почвенных бактерий. В результате в пресноводных торфяниках, при отсутствии сульфатных вод, возникает избыток CO_2 и органических кислот, определяющих все особенности **глеевой** геохимической обстановки [Перельман, 1974; Ковалев, 1985]; в этой среде легко реализуются процессы восстановления многих поливалентных металлов и, в первую очередь, железа, которые легко переходят в раствор, отчасти соединяясь с растворенным органическим веществом и формируя железоорганические комплексы, отчасти удаляясь из раствора в виде фосфатных (вивианит, $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и др.) и карбонатных (сидерит, FeCO_3) отложений. Возможно, также, что на судьбу железа в болотных средах влияют процессы деградации алюмосиликатов, выделение опала и возникновение новообразований каолинита и хлоритов, описанные в работах П.П. Тимофеева и Л.И. Боголюбовой [1972], В.А. Ковалева [1985], В.А. Дрица и А.Г. Коссовской [1991].

Источником железа в болотных водах, с одной стороны, являются подстилающие породы, а с

другой – тот терригенный материал, который поступает в область заболачивания со стороны в виде взвеси.

Железо пользуется очень широким распространением в осадочных отложениях; его среднее содержание в стратиферии оценивается величиной 3.33% [Виноградов, 1962], причем соотношение Fe_2O_3 к FeO определяется как 2.42% к 2.38% [Ронов, 1993]. В красноцветных глинах среднее содержание железа достигает 5.8%, а в зеленоцветных оно падает до 2.5% [Walker, 1967]. В аркозовых песчаниках содержание FeO колеблется от 0.31 до 1.31%, а Fe_2O_3 – от 0.59 до 2.90, тогда как в граувакках – от 2.03 до 7.63%, а для Fe_2O_3 – от следов до 1.41% [Петтиджон и др., 1976].

Красноцветные глины, алевриты и песчаники, попавшие в среду влияния болотных глеевых вод, быстро восстанавливаются, меняют свою первичную окраску на зеленоватую и теряют значительную часть исходного железа, переходящего в раствор.

Огромная интенсивность взаимодействия болотных вод и осадочных отложений обеспечивается тем обстоятельством, что в угленосных разрезах, как правило, четко прослеживается ритмичное чередование терригенных, терригенно-карбонатных и угольных пластов; это означает, что фации торфяных болот многократно сменялись морскими, прибрежно-морскими и континентальными фациями, контакт с которыми мог осуществляться в течение значительного геологического времени.

Болотные воды обычно существенно обогащены растворенным железом. Так, например, в торфяниках верхней поймы Западной Двины содержание железа составляет 100 мг/л [Коротков, Ходина, 1981], в глеевых водах Западно-Сибирской низменности оно близко к той же величине [Удодов и др., 1983], а в водной вытяжке из перегнойно-торфяной почвы Подмосковья оно достигает 250 мг/л [Кауричев, 1957]. Поскольку среднее содержание растворенного железа в водах рек оценивается величиной 40 мкг/л [Martin, Mauback, 1979], нетрудно рассчитать, что кларк концентрации этого металла в глеевой среде болот будет варьировать от 2500 до 6250.

Для того, чтобы полностью оценить грандиозность поставки железа из торфяных болот в конечные водоемы стока, стоит напомнить, что площади угленосных бассейнов, примерно отвечающие площадям низинных торфяных болот, в отдельные эпохи угленакопления были огромны. Так, например, в карбоновое время в Евразии формировались угли Кузнецкого бассейна, занимающего площадь в 26000 км², Подмосковского бассейна – 120000 км², Донецкого бассейна – 35000 км². В пределах Североамериканского континента в это же время формировались угли Ве-

ликого Аппалачского бассейна, охватывающего площадь в 180000 км² и угленосные бассейны Внутренних провинций, занимающие около 344000 км².

В пермский период известны такие гиганты, как Тунгусский угольный бассейн, занимавший площадь в 1 045 000 км², Печорский – 90000 км², Таймырский – 50000 км².

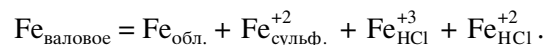
В юрское и меловое время особенно выделяются Ленский угленосный бассейн – 400000 км² и Иркутский бассейн, занимающий территорию в 43000 км².

К сказанному выше следует добавить, что мощность угленосных формаций, достигающая иногда нескольких километров, и их огромная угленасыщенность (до 100–200 угольных пластов), свидетельствующие о стабильности локализации болотных фаций, делают районы концентрации растительной биомассы мощнейшим и постоянным источником рудных компонентов; об этом свидетельствуют многочисленные гидроксидные железорудные проявления, со всех сторон окружающие участки современных и древних болот.

В целом, в пределах болотных систем прослеживается довольно четкая минералого-геохимическая зональность. Внутри торфяных болот образуются линзовидные залежи сидеритов, анкеритов, вивианитов, торфовивианитов и разнообразных гидроксидов железа, реже – марганца [Бушинский, 1952; Ковалев, 1985; Матухина, Михантьева, 2001]. По их периферии, на континенте, накапливаются гидроксидные железорудные проявления – охристые и конкреционные руды, сложенные гётитом, гидрогётитом и рентгеноаморфными гидроксидными железами, содержащими примесь P_2O_5 . Наконец, на далеких флангах заболоченных областей, там, где развиваются обстановки речных долин или морского мелководья, концентрируются морские оолитовые гидроксидно-хлорит-сидеритовые рудопроявления.

О ФОРМАХ МОБИЛИЗАЦИИ ЖЕЛЕЗА В ПРОЦЕССАХ ТОРФО- И УГЛЕНАКОПЛЕНИЯ

Общеизвестно, что железо входит в состав самых различных минералов, слагающих осадочные породы. В соответствии с методикой определения форм железа, разработанной Э.С. Залманзон [1957] и широко использованной Н.М. Страховым [Страхов, 1957; Страхов и др., 1959], баланс форм железа можно выразить следующим образом:



Среди форм железа, вошедших в формулу баланса, железо обломочное извлекается из терригенных минералов разложением в плавиковой и серной кислотах при нагревании, железо сульфидное рассчитывается по содержанию серы, же-

Таблица 1. Формы железа и содержание органического углерода в глинах и аргиллитах Карагандинского бассейна [Страхов и др., 1959]

Фации, свиты	Fe _{вал}	Формы железа				C _{орг} , %
		Fe _{обл.}	Fe _{сульф.}	Fe _{HCl} ⁺³	Fe _{HCl} ⁺²	
Фации сухих равнин и конусов выноса						
Наддолинская и шиханская свиты	5.17	2.10	0.07	0.60	2.40	0.24
	100	40.6	1.35	11.60	46.45	
Надкарагандинская свита	7.37	2.29	0.05	2.10	2.93	0.36
	100	31.07	0.63	28.50	39.8	
Фация озерная в ассоциации с конусами выноса						
Наддолинская свита	3.33	1.26	0.12	0.20	1.95	1.06
	100	35.99	5.62	3.47	54.92	
Долинская свита	3.07	0.83	0.14	Н.о.	2.10	1.32
	100	27.03	4.56	Н.о.	68.41	
Фация морского мелководья						
Карагандинская свита	5.55	0.42	2.03	0.20	2.90	5.82
	100	7.57	36.58	3.60	52.25	
Ашлярикская свита	5.77	0.56	0.62	0.18	4.41	2.73
	100	9.70	10.76	3.12	76.42	

Железо закисное определяется растворением в слабой соляной кислоте, благодаря чему включает компонент карбонатов и лептохлоритов, а окисное растворимое железо определяется из солянокислой вытяжки путем вычитания закисного растворимого железа из общего его количества.

Отлично сознавая условность принятых химических определений, мы все же попытались проследить изменение форм железа в различных фациальных частях угленосных бассейнов и, следовательно, болотно-торфяных систем. В качестве индикатора нами были выбраны аргиллиты и аргиллитоподобные глины; в отличие от хорошо проницаемых песчаников и, отчасти, аргиллитов глины отчетливо консервируют первичные окислительно-восстановительные обстановки и редко оказываются подверженными искажающему окислительному воздействию катагенетических растворов.

В качестве главных объектов исследования были выбраны глины и аргиллиты Карагандинского и Донецкого угольных бассейнов; они представляют собой типичные паралические карбонатные бассейны, детально описанные в работах В.В. Копериной [1956], Н.В. Логвиненко [1953, 1956], Т.А. Ишиной [1955] и других авторов. Их геохимические особенности были исследованы в монографии Н.М. Страхова с соавторами [1959], по данным которых составлены табл. 1 и 2. Общая схема поведения форм железа на гипотетическом профиле континент – море представлена на рис. 1.

Следует подчеркнуть, что, по данным В.В. Копериной [1956] и Н.М. Страхова с соавторами [1959], в палеогеографическом развитии Карагандинского региона довольно резко обозначались два процесса: 1) регрессия морского палеоводоема, начавшаяся в ашлярикское время и продолжавшаяся вплоть до надкарагандинского времени, когда начали преобладать дельтово-озерно-болотные ландшафты и шло интенсивное угленакопление, и 2) оформление поднятий, ограничивающих Карагандинский синклинорий, с установлением сухого засушливого климата, в конце концов подавившего угленакопление в наддолинское и шиханское время.

При оценке поведения форм железа в индикаторах – аргиллитах хорошо видно, что в направлении от фаций сухих равнин и конусов выноса к фациям морского мелководья (см. рис. 1) довольно четко уменьшается относительное количество обломочного железа и возрастает содержание Fe⁺², растворимого в HCl. При этом для континентальных фаций характерно присутствие Fe⁺², растворимого в HCl, а для морских отложений типично присутствие сульфидного железа. Последнее обстоятельство, несомненно, отражает наличие аниона SO₄⁻² в морских водах и интенсивную микробиологическую сульфатредукцию в илах, реализующуюся за счет избытка органического вещества.

В принципе очень сходно с отмеченным поведение форм железа в глинистых отложениях Дон-

Таблица 2. Формы железа и содержание органического углерода в глинах и аргиллитах Донбасса [Страхов и др., 1959]

Фации, свиты, районы	Fe _{вал}	Формы железа				C _{орг}
		Fe _{обл.}	Fe _{сульф.}	Fe _{HCl} ⁺³	Fe _{HCl} ⁺²	
Континентальные фации						
Должанский район	5.20	1.78	0.05	1.64	1.73	0.63
	100	34.23	0.96	31.54	33.27	
Переходные фации						
Должанский район	5.22	1.32	0.40	0.21	3.28	1.08
	100	25.37	7.66	4.02	62.95	
Боковский район	4.92	1.61	0.17	0.63	2.51	0.70
	100	32.72	3.46	12.82	51.00	
Морские фации						
Должанский район	5.90	0.93	0.66	0.09	4.22	1.31
	100	15.75	11.18	1.52	71.55	

басса. Обращает на себя внимание, что в обоих случаях морские глины и аргиллиты, находящиеся вблизи от узлов углеобразования и формирования торфяных болот, содержат очень высокие количества двухвалентного железа, растворимого в HCl, и отличаются очень малым содержанием Fe_{обл.}

Как показывают микроскопические наблюдения, редуцированное железо в глинистых отложениях угленосных толщ находится главным образом в форме сидерита, реже – хлорита [Страхов и др., 1959].

Необычность поведения форм железа в глинистых отложениях морских фаций, пространственно связанных с торфяными болотами и углями, хорошо видна при сравнении рис. 1 с рис. 2, на котором охарактеризовано соотношение различных форм железа в морских глинистых толщах разного возраста, не связанных с процессами торфо- и угленакопления.

На приведенном графике показаны процентные соотношения различных форм железа в морских глинистых толщах, рассчитанные по материалам Н.М. Страхова с соавторами [1959], В.Н. Холодова и Р.И. Недумова [1981], а также А.Г. Розанова с соавторами [Rozanov et al., 1974] для франских отложений Приуралья, среднемиоценовых отложений Восточного Предкавказья и голоцен-четвертичных илов Черного моря.

Хорошо видно, что чаще всего в обычных морских глинах и илах встречаются примерно равные количества Fe_{обл.} и Fe_{HCl}⁺², а окисное и сульфидное железо присутствуют здесь в подчиненном количестве и в весьма стабильных соотношениях.

Любопытно, что общее содержание рассеянных карбонатов в доманикских и чокракско-караганских отложениях очень сильно уменьшается – от 1–1.5% до 4–6% [Страхов и др., 1959; Холодов, Недумов, 1981]; это позволяет предполагать, что падение содержания двухвалентного железа, растворимого в соляной кислоте, отражает уменьшение количества рассеянного FeCO₃ в глинах.

Очевидно, что торфяные болота, “рождающие” впоследствии угольные залежи, поставляют в смежные морские водоемы железо, формы нахождения которого отличаются от форм обычного речного стока.

Действительно, как это было показано в работе В.В. Гордеева [1983], изучившего поведение растворенного железа в водах 20 рек бассейнов Черного, Азовского и Каспийского морей с помощью экстракции его хлороформом, а также системой ГМДТК-ГМА в бутилацетате до и после обработки пробы персульфатом калия с серной кислотой, в современном речном стоке 25–60% растворенного железа мигрирует в неорганических формах – в виде молекул, ионов и неорганических комплексов, тогда как 40–60% этого металла перемещается в виде комплексных железоорганических соединений, в которых органическая часть представлена гуминовыми, фульвокислотами и липидами.

Очень близкие результаты были получены И. Койи с соавторами [Kohji et al., 1982], исследовавших распределение органически связанного железа в водах пресноводных рек, озер и прибрежных частей морей Японии.

Существенно иначе выглядят формы переноса растворенного железа в болотных водах. Как показали исследования В.Н. Ефимова, изучившего

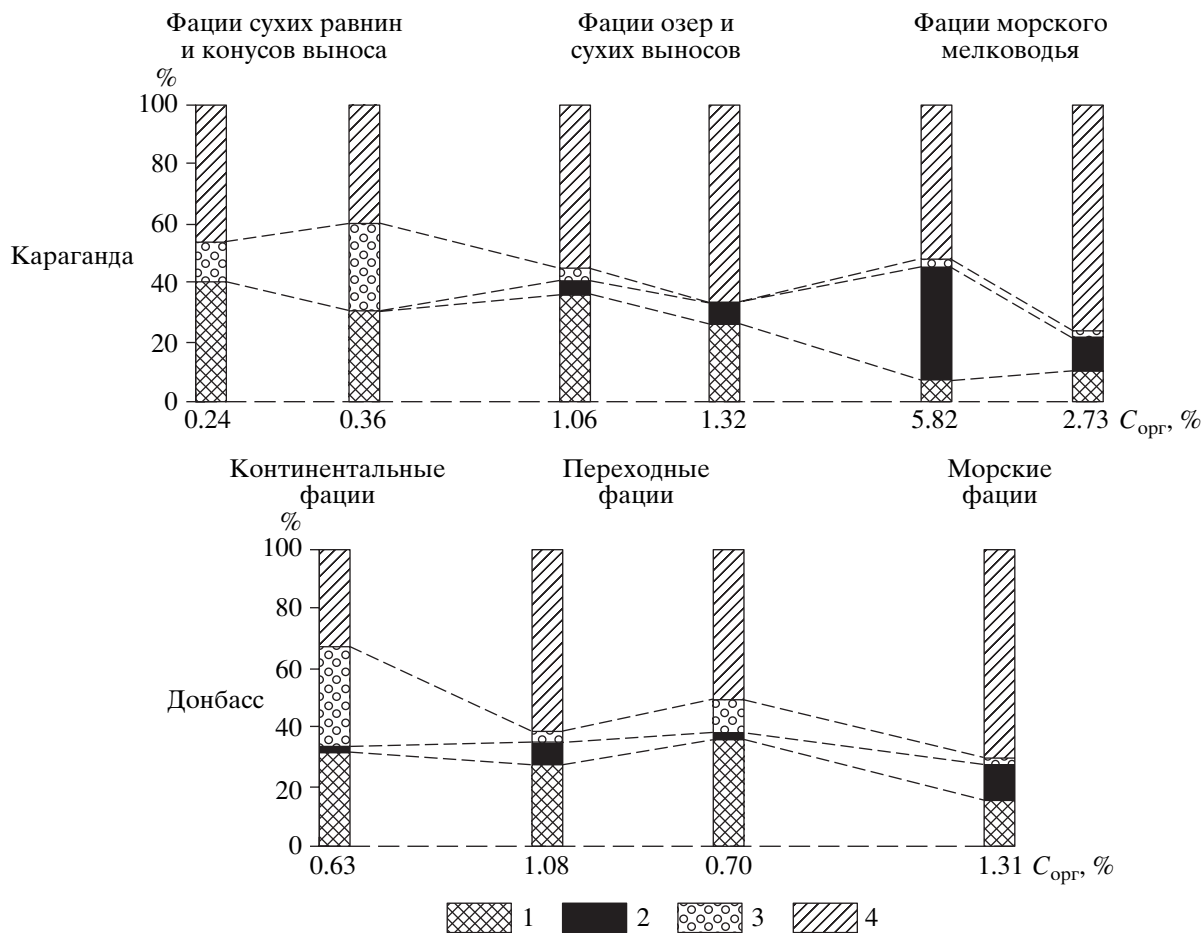


Рис. 1. Распределение форм железа в аргиллитах и глинах разных фациальных зон угленосных отложений Караганды и Донбасса.

1 – Fe_{обл.}; 2 – Fe_{сульф.}; 3 – Fe_{HCl}⁺³; 4 – Fe_{HCl}⁺².

состав вытяжек верховых и низовых торфяников Ленинградской области, “большая часть железа связана с органическим веществом торфа в форме органо-минеральных соединений. Исключение составляет лишь низинный континентальный торфяник с огромным содержанием железа, где последнее аккумулируется также в форме свободной гидроокиси. В кислых верховых и переходных торфяниках небольшая часть железа находится в виде свободного иона” [Ефимов, 1961, с. 136].

Определяющая роль железоорганических соединений в болотных водах подчеркивалась М.Н. Антиповым-Каратаевым [1937], Н.М. Страховым [1960], В.А. Ковалевым [1985] и многими другими исследователями. Было показано, что гуминовые и фульвокислоты образуют с железом устойчивые металлоорганические соединения типа хелатов, способствующие переносу двухвалентного железа на огромные расстояния. Комплексообразующие свойства по отношению к железу способны также проявлять карбоновые

кислоты, танниновые соединения и ряд других органических образований [Нем, 1960; Нем, Сторгер, 1959; Ковалев, 1985; Варшал и др., 1993].

Поэтому имеются все основания предполагать, что при формировании сидеритовых образований, пространственно совпадающих с торфяными и углеобразующими бассейнами, в рудогенезе, развивающемся при прямом воздействии CO₂, принимают участие различные формы железа, но преобладают – неорганические, тогда как при образовании сидеритовых залежей, удаленных от торфяных болот и угленосных месторождений и связанных с морскими водоемами, главенствующая роль принадлежит комплексным железоорганическим соединениям.

Эта мысль оказалась очень хорошо проиллюстрирована в работе Р. Мацумото и А. Ииджима [Matsumoto, Iijima, 1981], которые детально исследовали поведение карбонатов в палеогеновых угленосных отложениях месторождений Ичике-

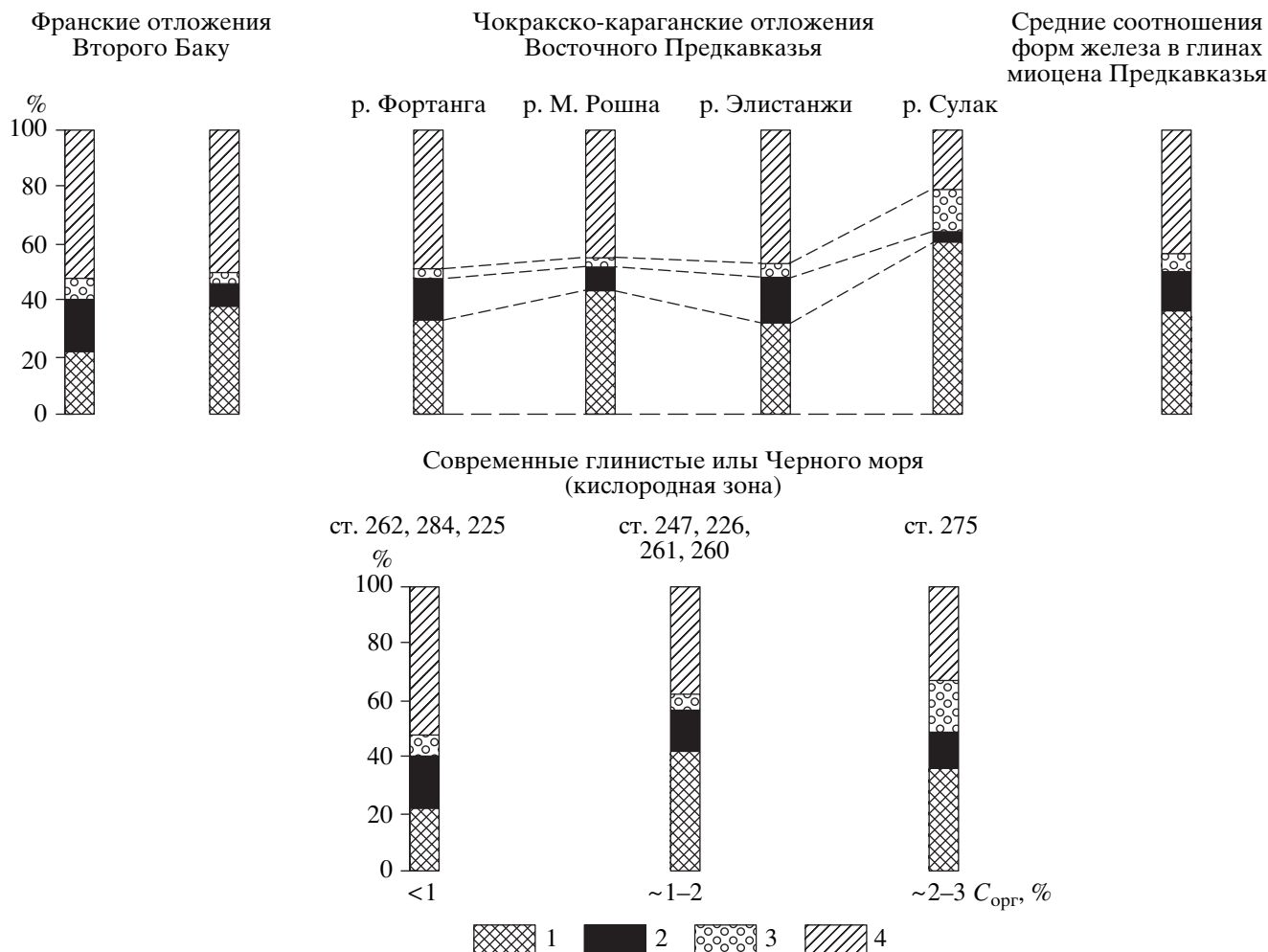


Рис. 2. Распределение форм железа в морских глинистых толщах Приуралья, Восточного Предкавказья и Черного моря.

1 – $Fe_{обл.}$; 2 – $Fe_{сульф.}$; 3 – Fe_{HCl}^{+3} ; 4 – Fe_{HCl}^{+2} .

ри, Кадо, Иобан и Миике, расположенных на островах Кюсю, Хонсю и Хоккайдо (Япония).

Полученные этими авторами результаты представлены на рис. 3.

Прежде всего следует подчеркнуть, что Р. Мацумото и А. Ииджима попытались проследить историю карбонатообразования в угленосных формациях от дневной поверхности и вплоть до глубины 3000 м. При этом они рассматривали собственно диагенетические преобразования (гальмиролиз и стадия I, см. рис. 3) и катагенетические изменения, которые соответствуют стадиям II и III; таким образом граница уплотнения, расположенная на отметке 300–500 м, соответствует нижнему пределу субаквального диагенеза Н.М. Страхова [1960].

Далее на графике хорошо видно, что пресноводное угленакопление, тесно связанное с речным стоком по морфологии и последовательнос-

ти карбонатообразования, резко отличается от солонатоводного и морского карбонатного процесса.

В первом случае образование сидерита, имеющего конкреционно-линзовидные формы, осуществлялось диагенетическим путем за счет привноса оксидов и гидроксидов железа из зон гумидного выветривания. Возможно, что миграция железа была связана с переотложением каолинита [Carroll, 1958]. В торфяных болотах железо восстанавливалось до двухвалентного состояния.

Сложнее обстояло дело с образованием CO_2 . Оно могло быть образовано за счет бактериального окисления растительных остатков по схеме $CH_2O + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$, деятельности сульфатредуцирующих бактерий – $2CH_2O + SO_4^{-2} \rightarrow 2CO_2 + S^{-2} + H_2O$ или ферментативного раз-

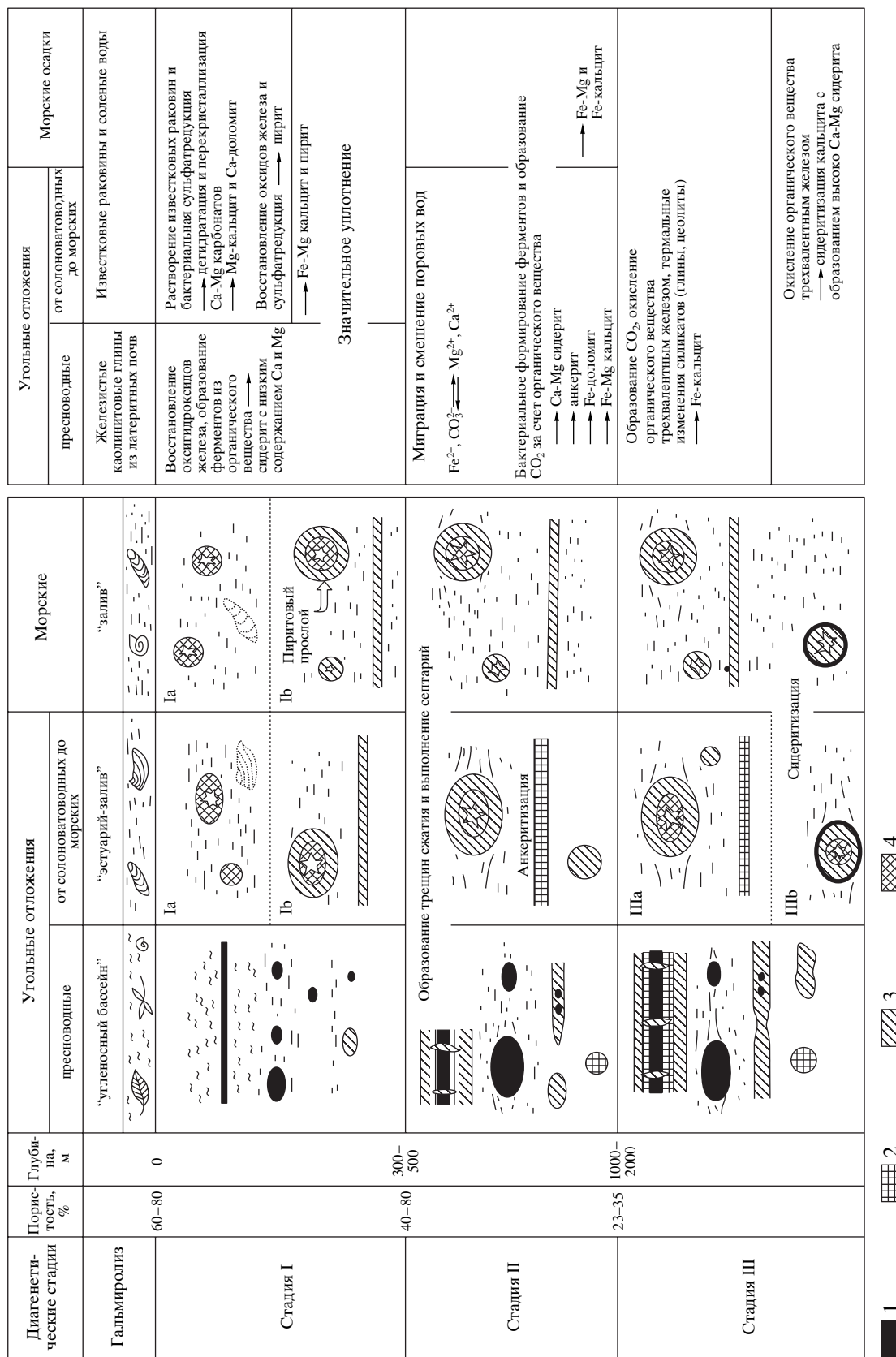


Рис. 3. Вторичные преобразования аутигенных карбонатов в угленосных отложениях Японии [Matsumoto, Jijima, 1981].
 1 – сидерит; 2 – анкерит; 3 – кальцит; 4 – магнезиальный кальцит.

Таблица 3. Распределение запасов углей во времени [Железнова, Матвеев, 1973]

Возраст	Запасы, 10^{12} т	Запасы, %
Палеоген + неоген	2.124	14.6
Мел	2.9	21.0
Юра	2.3	16.0
Триас	0.006	0.04
Пермь	3.780	27
Карбон	2.890	21
Девон	0.0002	0.001

ложения органики по схеме $2\text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$. Последняя реакция наиболее вероятна.

Как бы то ни было, но сформировавшиеся на самых ранних стадиях сидеритовые конкреции и тела в этом варианте сохранялись на протяжении всех последующих стадий преобразования угленосных отложений (см. рис. 3).

Гораздо более труден для объяснения другой случай образования сидерита, в условиях развития солоноватоводных и морских фаций угленосных отложений. После некоторых колебаний авторы склоняются к мысли, что анкерит и сидерит были в этом случае образованы в результате погружения угленосных толщ на большие глубины и восстановления гидроксидных форм железа до двухвалентного состояния в условиях высоких температур.

Нам представляется, что в условиях солоноватоводных фаций эстуариев и заливов железо могло хотя бы частично изначально привноситься в осадок в двухвалентной форме, в виде железоорганических устойчивых комплексов. Диагенетические преобразования, даже такие интенсивные, как микробиологическая сульфатредукция и образование пирита за счет гидроксидов железа, восстановленных до двухвалентных форм, а также миграция и смешение поровых и инфильтрационных вод с формированием Mg-кальцитов и анкеритов, не затронули эти устойчивые хелатные металлоорганические соединения.

Только при повышении температуры на больших глубинах термолит и термокатализ органической составляющей привел к высвобождению углекислоты и двухвалентного железа и образованию сидерита – самого позднего карбонатного минерала, образующего оторочки вокруг кальцитовых ядер – конкреций.

Таким образом, формирование седиментационно-диагенетического сидерита, с одной стороны, и диагенно-катагенетического сидерита – с другой, было, по-видимому, предопределено формами железа, возникающими в процессах мобилизации и переотложения осадочного материала.

СТРАТИГРАФИЧЕСКОЕ СООТНОШЕНИЕ ЗАХОРОНЕНИЙ ИСКОПАЕМОЙ ФЛОРЫ И ОСАДОЧНЫХ КОНКРЕЦИОННО-ООЛИТОВЫХ ЖЕЛЕЗНЫХ РУД ФАНОРОЗОЯ

Закономерности стратиграфического размещения угленосных отложений в России и во всем мире многократно исследовались в работах П.И. Степанова, А.И. Егорова, Г.В. Короткова, А.К. Матвеева, М.М. Пригоровского, А.В. Тяжнова, Г.Ф. Крашенинникова, В.П. Максиковского, А.В. Македонова, П.П. Тимофеева, Г.А. Иванова, А. Parker, P. Averrit, M. Smyth, A.C. Cook и других.

Распределение мировых запасов углей по возрасту довольно полно представлено в статье Н.Г. Железновой и А.К. Матвеева [1973]; по данным этих исследователей, общие учтенные геологические запасы углей земного шара по состоянию на 1970 г. колеблются от 12000 до 23000 млрд т, в среднем составляя 16000 млрд т (16×10^{12} т). Их размещение по стратиграфическим подразделениям фанерозоя приведено в табл. 3.

При этом в таблице не учтены запасы гигантского бурогоугольного месторождения Алта Амазона, связанного с неогеновыми отложениями Южной Америки и, вероятно, содержащего около 2.2×10^{12} т углей низкого качества.

Как было показано в первой части статьи [Холодов, Бутузова, 2004], многие угольные месторождения Европы и Азии содержат значительные массы конкреционных сидеритовых руд, а иногда даже угольные залежи разрабатывались преимущественно для получения железных руд, например, месторождения Стаффордшира (Англия). В некоторых угольных месторождениях Англии и Германии, наряду с промышленными запасами углей, подсчитывались геологические запасы сидеритовых руд. Конечно, подобные расчеты не отличаются большой точностью, но все же они позволяют составить представление о распространении диагенетического конкреционного железного оруденения в угольных месторождениях различного возраста.

В угленосных отложениях Южного Уэльса (Англия) на один млрд т угля приходится примерно 54 млн т сидеритовой руды; в угольных бассейнах Центральной и Северной Англии эта величина возрастает до 140–150 млн т.

Если взять в качестве минимального коэффициента 20 млн т сидеритовой руды на млрд т угля и полуколичественно охарактеризовать только те угленосные бассейны, в которых различными исследователями описывалось присутствие диагенетического сидерита, то можно общее распространение сидеритовых руд в угленосных формациях представить так, как оно изображено в табл. 4.

Таблица 4. Распространение конкреционных сидеритовых руд в угленосных бассейнах различного возраста

Возраст, угленосный бассейн, страна	Запасы углей, 10 ⁹ т	Запасы сидеритовых руд, 10 ⁹ т
Мел		
Угленосные бассейны Великих Северных равнин (США)	1242	24.84
Забайкальские бассейны (Россия)	24	0.48
Зырянский бассейн (Россия)	51.1	1.02
Южно-Якутский бассейн (Россия)	22.9	0.458
Всего	1340	26.79
Юра		
Канско-Ачинский бассейн (Россия)	601	12.02
Ленский бассейн (Россия)	1647	32.94
Всего	2248	44.96
Пермь		
Тунгусский бассейн (Россия)	2345	46.90
Печорский бассейн (Россия)	214	4.28
Кузбасс (Россия)	240	4.50
Всего	2799	55.68
Карбон		
Великий Аппалачский бассейн (США)	400	8.0
Донбасс (Украина, Россия)	128	2.56
Караганда (Казахстан)	51	1.02
Кузбасс (Россия)	284	10.00
Подмосковный бассейн (Россия)	20	0.4
Всего	883	21.98

При этом необходимо отметить, что геологические запасы зарубежных месторождений углей охарактеризованы по данным А.И. Вильнера [1959], а запасы угольных бассейнов России и стран СНГ приводятся по материалам А.В. Тыжнова [1970].

В фанерозойских осадочных отложениях континентального блока нашей планеты, наряду с конкреционными сидеритовыми рудами, связанными с углями, большую роль играют морские и континентальные оолитовые руды, сложенные гидроксидами, хлорит-шамозитовыми компонентами и сидеритом. Стратиграфически они распространены гораздо шире угленосных сидеритов, причем некоторые месторождения этого типа имеют большое промышленное значение. Распространение и запасы таких морских и континентальных оолитовых гётит-хлорит-сидеритовых руд, охарактеризованные по данным Н.М. Страхова, В. Линдгрена, В. Эммонса, Г. Берга, К.И. Богдановича, Н.К. Высоцкого, А.У. Литвиненко, Е.Ф. Шнюкова, Л.Н. Формозовой, В.П. Казаринова, А.К. Белоусова, В.П. Кротова, М.П. Нагорского, Д.П. Сердюченко, М.С. Точилина, А.Л. Яницкого, А. Hayes, Н. Harder, F. Blondel, P. Geijer, A. Zitzmann, H. Walter и др., представлены в табл. 5.

При ее рассмотрении хорошо видно, что месторождения оолитовых железных руд распространены в очень широком стратиграфическом диапазоне – от верхнего протерозоя и до квартала; некоторая пауза в осадочном рудогенезе отмечается лишь в перми и триасе, что, по всей вероятности, связано с климатическими обстановками на континентах и морфологическими особенностями палеоморей этих периодов.

Самые древние оолитовые железные руды были впервые описаны в протерозойских джеспиллитовых формациях Южной Африки; здесь в железорудных толщах свиты Претория, в Трансваале и Бечуаналенде Р. Wagner [1928], Н.М. Страхов [1947], А. Дю-Тойт [1957], Л.Н. Формозова [1973], А. Button [1976] описали залегание обычных железистых кварцитов и итабиритов, а также оолитовых железорудных пластов, которые иногда фашиально замещают друг друга, а иногда сменяют друг друга в разрезе. Н.М. Страхов [1947] подчеркнул, что обилие терригенного материала, наличие следов перемыва (глиняные катуны), волноприбойные знаки и трещины высыхания в переслаивающихся глинах позволяют рассматривать оолитовую железорудную фацию как крайне мелководное, прибрежное об-

Таблица 5. Распространение и суммарные запасы морских и континентальных оолитовых гётит-хлорит-сидеритовых руд

Возраст	Месторождение, район, страна	Суммарные запасы, 10 ⁹ т
Плиоцен	Керченский железорудный район (Украина, Россия)	2.7
Палеоген	Приаральский район (Казахстан), Лисаковское месторождение (Россия), Алабама-Аппалачи (США), Джебель Анк, Ани Бабуш (Тунис), Вади Фатима (Саудовская Аравия), Крессенберг (Германия)	5.01
Мел	Гласби (Англия), Реджи (Сирия), Ремайм и др. (Израиль), Аятское месторождение (Россия), Бакчарское, Колпашевское и др. месторождения Зап. Сибири (Россия), Локоджа, Джакура, Джебба (Нигерия), Ассуан (Египет)	35.92
Юра	Кливленд-Нортгемптон-Фродингем (Англия), минеттовые руды Лотарингии (Франция, Люксембург), Швабский альб (Бавария), Тульские, Липецкие руды (Россия), сидериты Дагестана (Россия), сидериты Березовского месторождения (Россия)	22.05
Карбон	Бенгалия (Индия), Женифра, Сетат (Марокко), западный склон Урала (Россия), Веди-эд-Шати (Ливия)	5.066
Девон	Чамдаг (Турция), Гара-Джебилет (Алжир), Эйфель (Германия)	6.06
Силур	Клинтон (Алабама, США)	14.3
Ордовик	Тюрингия, Бавария (Германия), Баррандовская мульда (Чехия), Анжу-Бретань (Франция), Айт Амар (Марокко), Монкорво (Португалия), Вабана (Канада), Новый Южный Уэльс (Австралия)	5.35
Кембрий	Рудопроявления Прибалтики, Белоруссии, Польши, Северный Уэльс (Англия)	?
Рифей	Нижнеангарский бассейн (Россия), рудопроявления Ропер Бэр и Констант Рендж (Австралия)	5.0

разование. В отличие от них, тонкослоистая текстура джеспиллитов, огромная протяженность очень тонких слоев и отсутствие терригенных примесей заставляют считать эту фацию образованием более глубоководных частей крупных морских или озерных палеоводоемов.

Нельзя не видеть, что с течением геологического времени мелководные оолитовые железные руды постепенно вытесняют более глубоководные джеспиллитовые скопления; первые получают довольно широкое распространение в рифейских отложениях Австралии, где в районах Ропер-Ривер и Констант-Ренж А.Б. Эдвардсом [Edwards, 1953, 1959] обнаружены два мощных пласта оолитовых гематит-хлорит-сидеритовых руд, а также в Нижнеангарском бассейне, детально изученном Д.П. Сердюченко, А.В. Глебовым [1964] и Н.И. Юдиным [1968]. Как видно из табл. 5, распространение и запасы оолитовых железных руд в общих чертах возрастают от кембрия к кварталу.

Джеспиллитовые образования, наоборот, становятся совершенно не типичными в фанерозое. С некоторой долей условности к ним можно отнести ордовичское месторождение Батерст (Бушанс) на Ньюфаундленде [Bonatti, Joensuu, 1966; Swanson et al., 1981] и карбоновое железо-марганцовое месторождение Тайнаф (Англия), параге-

нетически связанное с сульфидными рудопроявлениями [Russel, 1975; Boast et al., 1981].

Рассматривая происхождение оолитовых железных руд, подавляющее большинство исследователей вслед за В. Линдгреном [1934] и Н.М. Страховым [1947] считали, что они возникли в обстановке чрезвычайно мелководных и прибрежных частей моря, в области заливов, бухт, лиманов, куда поступало значительное количество обломочного материала и где огромную роль играла гидродинамика водоема (волнения, течения, размывы и переотложения), причем все эти участки были теснейшим образом связаны с близлежащей сушей.

В качестве главных факторов оолитообразования предполагали смешение пресных речных вод с солеными водами морей, окисление двухвалентного железа и его выпадение в осадок в обстановке интенсивного перемешивания вод.

Некоторые поправки в эти положения внесли работы Л.Н. Формозовой [1959], которая показала, что оолитовые руды могут возникать не только в морских, но и в пресноводных или в слабо солоноватоводных озерных водоемах, а иногда даже в руслах пресноводных рек.

В настоящее время можно считать, что кислые болотные воды, сформированные в низовых торфяниках, выносили с почвенным стоком в ручьях и небольших протоках огромное количество

двухвалентного железа в ионной форме и в виде железоорганических соединений. Вместе с железом мигрировали глинозем, кремнезем и фосфор.

В движущихся водах крупных рек, озер и морского мелководья избыток растворенного кислорода и карбонатов создавали окислительный и щелочной барьеры. Окисляющееся и выпадающее в осадок железо совместно с другими компонентами формировало гели Fe_2O_3 , Al_2O_3 и SiO_2 , а электростатические силы притяжения в движущейся среде обеспечивали возникновение гидрогетит-хлоритовых оторочек, нарастающих на обломки терригенных минералов, сгустки $Fe(OH)_3$ и образующих оолитовый осадок. При этом самыми первыми аутигенными минералами были гидроксиды железа и хлорит-шамозит; сидерит, образование которого из стойких железоорганических соединений требовало более интенсивного воздействия микробиоты или их ферментов, возникал позднее и чаще всего замещал более ранние минералы, слагающие оолиты или цементировал оолитовые осадки.

Изложенная концепция довольно непротиворечиво объясняет образование месторождений оолитовых континентальных руд в периоды интенсивного торфообразования и угленакопления, но ставит ряд трудных вопросов в отношении источников железа в рифее и нижнем палеозое, когда по материалам палеофлористов [Скотт, 1927; Вульф, 1946; Мейер, 1946; Криштофович, 1957; Мейен, 2001] и геологов-угольщиков [Степанов, Миронов, 1937; Жемчужников, 1955 и др.] растения еще не вышли на сушу, а масштабное торфонакопление и углеобразование отсутствовало.

В нижнем палеозое и рифее роль генераторов железоорганических соединений, по-видимому, перешла к тем прибрежным бактериально-водорослевым образованиям, которые локализовались в литоральных частях морских палеоводоемов и особенно быстро занимали экологические ниши в бухтах, лиманах и заливах. Их вещественными следами являются граптолитовые сланцы ордовика и силура, особенно широко развитые в Прибалтийском регионе и Швеции, но занимающие также обширные площади в Америке, Европе, Азии, Африке и в Австралии.

Наименее измененными процессами катагенеза и метаморфизма среди этих образований являются диктионемовые сланцы и кукерситы Прибалтийского региона; им было посвящено огромное количество исследований Н.Ф. Погребного, Р.Ф. Геккера, К.Б. Корде, В.П. Маслова, Т.Н. Давыдовой, М.Н. Альтгаузена, А.Ш. Давиташвили, Д. Кальо, Э.К. Кивимяги, А.М. Обуто, М.Д. Залесского, А.Я. Аарна, С.С. Баукова, А.А. Паапа и многих других исследователей.

Диктионемовые сланцы стратиграфически принадлежат пакерортскому горизонту, нижняя часть которого сложена разнозернистыми кварцевыми песками с косою слоистостью и обилием фосфатных раковин *Obolus* и их обломков. Верхняя часть слагается собственно диктионемовыми сланцами – темно-серыми тонкослоистыми породами, сложенными глинистым, алевритовым и органоминеральным материалом. Сланцы содержат от 8 до 12% органического углерода, причем в состав органики входит кероген, а также аминокислоты и гуминовые кислоты.

Как показали исследования С.И. Жмура [1988, 1999], источники органического вещества диктионемовых сланцев гетерогенны. Очень большую роль в образовании биогенных скоплений играли бактериально-водорослевые маты, сложенные микроорганизмами *Microcoleus chthonoplastes*, зелеными бактериями рода *Chloroflexus*, пурпурными бактериями *Thiocapsa* и *Thiocystes*. Наряду с бактериально-водорослевыми скоплениями встречаются остатки граптолитов *Dictyonema* и единичные находки фораминифер. Бентосное микробальное сообщество граптолитовых сланцев содержало также остатки эвритерид и филокардит, являющихся обитателями пресных речных вод [Мирошников, 1978].

Признаки распреснения морских вод ордовичского моря хорошо коррелируются с присутствием аллохтонного органического вещества, видимо, поступавшего с берега; по свидетельству С.И. Жмура [1988], в сланцах обнаружен углестый детрит и кутинит, а В.А. Успенский [1938] установил в этих породах до 40% гуминовых кислот от общей массы органического вещества.

Поступление с берега ордовичского моря остатков высших растений казалось бы невероятным, если бы не находки гигантского пресноводного растения *Nematophyton*, занимающего промежуточное положение между сосудистыми и слоевыми растениями [Криштофович, 1957; Давиташвили, 1971]. По мнению Л.Ш. Давиташвили, "... эти растения произрастали в ближайшей к морю полосе при наличии высокой влажности". И далее "... нематофиты известны из верхнего силура и девона. Но, по всей вероятности, древнейшие и примитивнейшие представители этой группы существовали и ранее – в течение всего силура и ордовика, в кембрии и даже в протерозое" [Давиташвили, 1971, с. 57].

Кроме того, открытие А.Н. Криштофовичем [1953] плаунообразного растения *Aldanophyton* в кембрии Сибири и находки спор высших растений в кембрии и силуре [Darragh, 1937; Наумова, 1949] позволяют предполагать гораздо более раннее заселение ими суши.

Новейшие палеогеографические реконструкции наводят на мысль, что накопление бактериаль-

но-водородных матов и аллохтонного органического вещества диких сланцев происходило в обстановке сублиторали, образовавшейся в северной части узкого пролива [Мянниль, 1966]. Диагенетические преобразования илов отчасти были связаны с сульфатредукцией, т.к. в осадках широко развиты включения сульфидов, благодаря чему значительные массы железа могли формировать железоорганические соединения, которые удалялись за пределы литорали и могли участвовать в железорудном процессе при подщелачивании кислых вод карбонатами.

Менее важными поставщиками железа из областей крайнего мелководья в глубоководные части морских водоемов, по-видимому, являлись кукерситовые фации. Как известно, кукерситы представляют собой глинисто-карбонатную плитчатую породу бурого цвета с высоким содержанием органического вещества (25–65%). Обычно в разрезе они чередуются с известняками, образуя плиты мощностью от 0.20 до 0.60 м; общая мощность сланцев достигает 6–7 м. В органической части выход летучих веществ достигает 37%, а выход смолы – 29%. Сланцы применялись в качестве топлива, причем запасы их в Эстонии в 40-х годах оценивались в 6×10^9 т.

Согласно исследованиям М.Д. Залесского [1916, 1917], основная масса кукерситов оказалась сложена остатками синезеленой водоросли; этот исследователь выделил и описал колонии водоросли, которую он назвал *Gloecapsomozpha prisca*. Электронномикроскопические исследования С.И. Жмура [1988, 1999] подтвердили бактериально-водородное происхождение органического вещества кукерситов, но показали, что их скопления находятся в автохтонном залегании и слабо изменены диагенетическими процессами, которые развивались скорее в сторону метаногенеза, чем сульфатредукции. Как бы то ни было, но нет серьезных оснований связывать диагенез кукерситовых скоплений с железорудным процессом.

Более древние черносланцевые толщи широко распространены в вендско-кембрийских и рифейских отложениях Евразии, Америки, Африки и других континентов; они обычно сильно метаморфизованы и обуглерожены, хотя в ряде случаев их парагенетическая связь с оолитовыми морскими железными рудами не вызывает сомнений [Холодов, 1973].

В целом стратиграфические соотношения скоплений черных и горючих сланцев и углей, а также оолитовых гётит-хлорит-сидеритовых руд и конкреционных сидеритов показаны на рис. 4.

Слева вверху (а) на нем приведена диаграмма мировых промышленных запасов углей, построенная по материалам Н.Г. Железновой и А.К. Матвеева [1973].

Слева внизу (б) показано стратиграфическое распространение кукерситовых и граптолитовых сланцев, а также метаморфизованных и обуглероженных сланцевых отложений венда-кембрия и рифея; эта диаграмма воспроизводит запасы сланцев на полуколичественной основе.

Справа располагается диаграмма, воспроизводящая запасы руд и стратиграфическое положение железорудных месторождений двух типов, – связанных с угленосными толщами конкреционных сидеритовых залежей и континентально-морских оолитовых гётит-хлорит-сидеритовых руд (в). Сравнение левой и правой частей рисунка позволяет прийти к выводу, что именно скопление растительной массы (угля или сланцев) является тем главным фактором, который мобилизует огромные массы железа на континенте, создает их миграционно-способные формы и обеспечивает их концентрацию в близлежащих конечных водоемах стока, на том же или близком стратиграфическом уровне.

Таким образом, становится очевидным, что биогенная деятельность на суше и в пределах литорали является одним из важнейших факторов, стимулирующих развитие осадочного железорудного процесса в морях фанерозоя.

О СВЯЗИ ВУЛКАНИЧЕСКОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ С ФОРМИРОВАНИЕМ ЖЕЛЕЗОРУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ В ФАНОРОЗОЕ

Углерод, наряду с водородом и кислородом, является важнейшей составной частью органического вещества. Цикл углерода в верхних оболочках Земли исследовался В.И. Вернадским, В.М. Гольдшмидтом, W. Noddak, P. Escola, K. Kalle, W. Fearon, K. Sahama, H.D. Holland, A. Berner, А.Б. Роновым, А.И. Перельманом и другими исследователями.

Представления В.И. Вернадского [1954] о фазовых превращениях углерода в области ювенильных оболочек планеты, стратисферы и биосферы приведены нами на рис. 5а. При рассмотрении графика становится очевидным, что главным механизмом, управляющим поведением углерода, является так называемый “жизненный цикл”, полная расшифровка которого по В.И. Вернадскому приведена на рис. 5б.

Основным процессом жизненного цикла является поступление фреатической и ювенильной углекислоты в атмосферу и ассимиляция ее живым веществом биосферы. Часть атомов углерода задерживается в жизненном цикле, а часть образует биогенные минералы и покидает жизненный цикл в виде карбонатов, каменных углей, нефти и битумоидов. Кроме того, огромное количество рассеянного органического вещества консервируется в осадках и породах стратисферы, захоро-

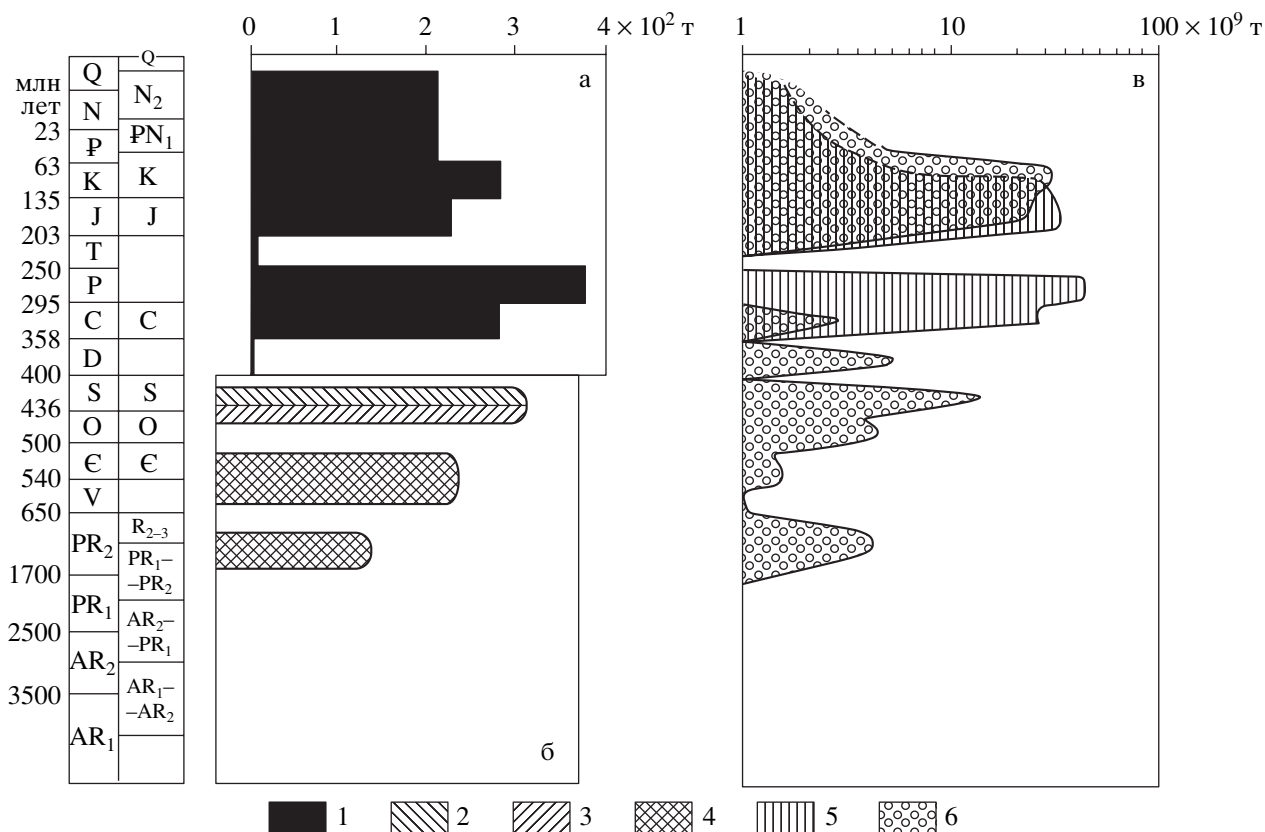


Рис. 4. Стратиграфическое распределение промышленных углей, кукурситов, диктионемовых и “черных” сланцев и железорудных месторождений.

а – Мировые промышленные запасы углей [Железнова, Матвеев, 1973]; б – стратиграфическое положение горючих и “черных” сланцев; в – промышленные запасы железных руд.

1 – угли; 2 – кукурситовые сланцы; 3 – диктионемовые сланцы; 4 – “черные” и метаморфизованные сланцы; 5 – конкреционные сидеритовые руды; 6 – оолитовые гидрогётит-хлорит-сидеритовые руды.

няется в них и также выходит за пределы жизненного цикла.

Таким образом, органическое вещество удерживает часть атомов углерода в жизненном цикле, но другая часть их выпадает из процесса, подчеркивая его частичную необратимость.

В работе Х. Холленда [1989] глобальный геохимический цикл углерода изображен в более современном варианте (см. рис. 5в). Автор подчеркивает, что система миграции и концентрации углерода распадается на три малых цикла. Цикл А включает выветривание осадочных пород, их переотложение в виде осадков и последующее превращение осадков в осадочные породы. Цикл В охватывает катагенетические преобразования и метаморфизм осадочных пород вплоть до процессов палингенеза. Цикл С включает субдукцию корового вещества в мантию и его реанимацию в виде вновь образованных изверженных пород.

Важное место в построениях Х. Холленда занимают так называемые обменные резервуары – атмосфера, биосфера и гидросфера; он подчеркивает ничтожную массу CO_2 , пребывающую в об-

менных резервуарах, по сравнению с массой углерода в земной коре (0.1%), способность этих оболочек к саморегулированию и геологически мгновенное выравнивание привноса и выноса CO_2 .

Поведению двуокси углерода в атмосфере и океане, ее связям с климатом, солнечной активностью и с биогеохимией многих элементов посвящена огромная литература (L.A. Frakes, M.H. Hart, C. Sagan, J. Mullen, R.A. Berner, D.J. Beerling et al., L.R. Kump et al., M. Pagani et al., D.H. Rothman, J. Veizer и многие другие); в данной работе мы воздерживаемся от ее обсуждения, ограничившись эмпирическим материалом, характеризующим поведение углерода в горных породах.

Интересная попытка в этом отношении была предпринята А.Б. Роновым [1981, 1982, 1993]. Выполненные А.Б. Роновым и его сотрудниками статистические и геохимические исследования опираются на огромный фактический материал. Прежде всего этим исследователем совместно с В.Е. Хаиным, К.Б. Сеславинским, А.А. Мигдисовым, А.А. Ярошевским, А.Н. Балуховским и другими сотрудниками ГЕОХИ были составлены ат-

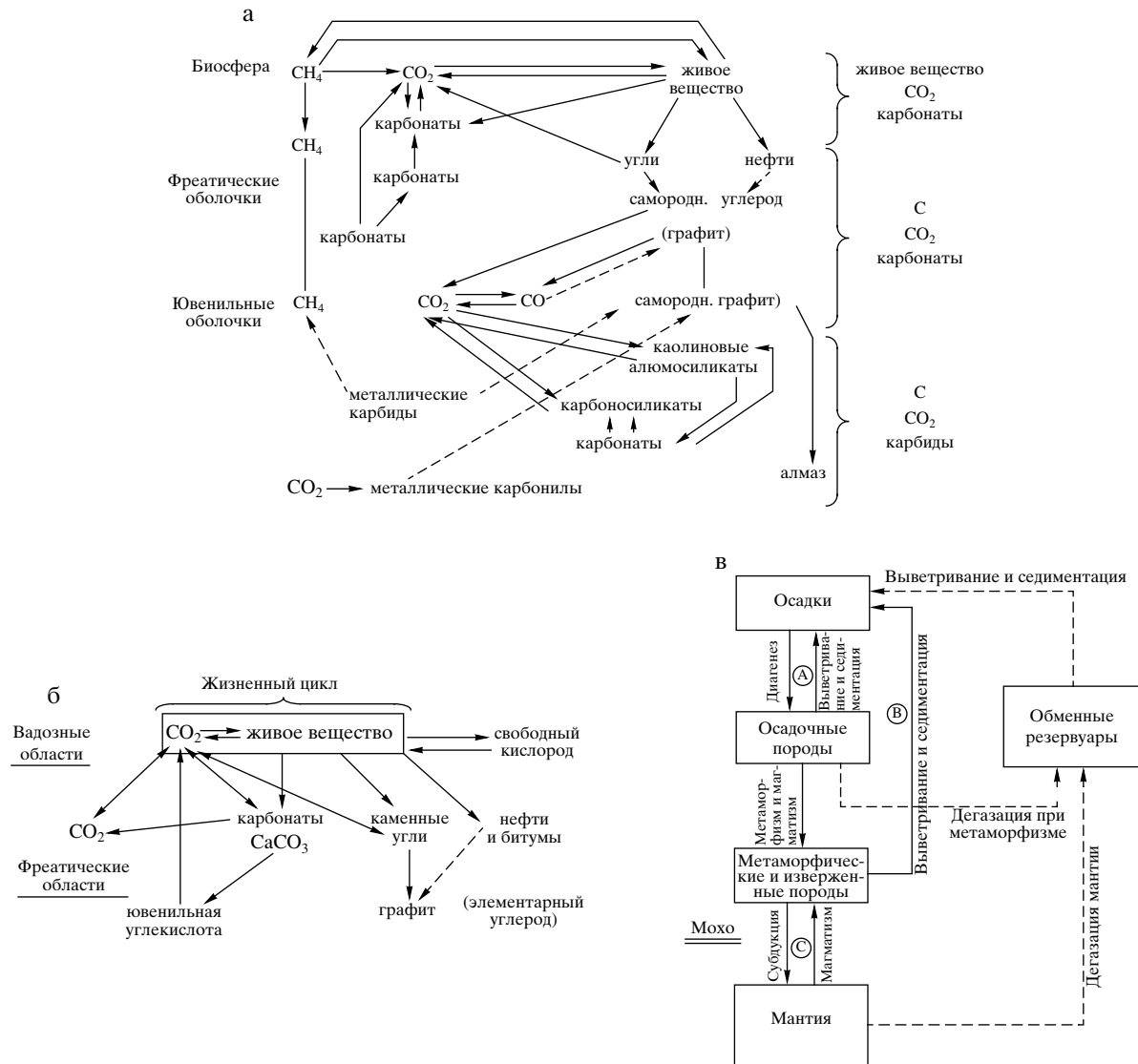


Рис. 5. Геохимические циклы углерода.

а – геохимический круговорот углерода [Вернадский, 1934]; б – жизненный цикл углерода [Вернадский, 1934]; в – схема геологического цикла углерода [Холленд, 1989].

ласы палеогеографических карт Русской платформы, СССР и всего мира, послужившие основой для подсчета площадей распространения и объема различных осадочных и вулканогенно-осадочных формаций.

Затем разведочные скважины и обнажения Русской, Сибирской и Скифской платформ, а также Кавказской, Уральской, Карпатской геосинклиналей были исследованы с помощью систематического геохимического анализа и составления установленных средних проб. К этой работе были привлечены литературные данные по Северо-Американской платформе, Бразильскому щиту и ряду других зарубежных объектов. В общей сложности в обобщении были использованы 13 000 анализов глин и сланцев, 3000 анализов пе-

счанных пород, 5000 анализов карбонатных отложений. Кроме того, по разным группам осадочных и вулканогенно-осадочных пород из 103 600 индивидуальных проб были составлены 4883 средние пробы, исследованные с помощью полного химического анализа.

Особое внимание в работе А.Б. Ронova и возглавляемого им коллектива уделялось анализу кернов глубоководных скважин, выполненных по проектам DSDP и JPOD и позволяющих обосновать количественную геохимию океанического чехла. В этой части работы было использовано 3573 химических анализов.

Как показали расчеты В.М. Гольдшмидта [Goldschmidt, 1933], А.П. Виноградова [1944] и В. Руби [Rubey, 1951, 1955], суммарное количест-

во углекислоты в современной атмосфере, гидросфере, биосфере и стратисфере значительно превышает то ее количество, которое могло бы образоваться за счет простого выветривания материнских кристаллических пород Земли.

Такой дисбаланс углекислоты приводит к мысли о том, что ее первичное включение в осадочный цикл в значительной мере обусловлено эндогенным происхождением этого газа и связано с дегазацией мантии, а также с процессами катагенеза и метаморфизма.

Этот процесс, по-видимому, протекает и в настоящее время, так как в составе современных высокотемпературных гидротерм Мирового океана диоксид углерода обычно количественно преобладает над HCl , Cl_2 , H_2S , H_2 , He , CH_4 и CO . При этом его концентрация в растворах на 21° с.ш. Восточно-Тихоокеанского поднятия (ВТП) составляет 251 мг/кг [Mottle, 1983], на 13° с.ш. ВТП – 132–484 мг/кг [Merlivat et al., 1987]. Напомним, что среднее содержание растворенной CO_2 в водах океана колеблется от 0.2 до 2.5 мг/л [Химия океана, 1979].

Магматогенный источник CO_2 в высокотемпературных современных гидротермах подтверждается данными по изотопному составу углерода. Так, значение $\delta^{13}\text{C}$ в диоксиде углерода в термальных растворах ВТП варьирует от -4.13 до -7‰ [Welhan, Creig, 1979; Merlivat et al., 1987]. В нижнем, придонном слое впадины Атлантис-II (Красное море), где разгружаются гидротермальные воды, значение $\delta^{13}\text{C}$ равно 4‰ , тогда как в нормальной воде этого водоема оно составляет обычно $+0.8\text{‰}$ [Deuser, Degens, 1969]. Если согласиться с тем, что значение $\delta^{13}\text{C}$ в ювенильной углекислоте составляет 7‰ [Галимов, 1968], то окажется, что основная масса CO_2 океанских гидротерм имеет глубинный источник.

Совершенно очевидно, что интенсивность эффузивной деятельности тесно связана с поступлением эндогенной углекислоты в воды Мирового океана, в подземные воды суши, в биосферу и в атмосферу. Поэтому особый интерес представляют количественные оценки А.Б. Ронова [1993], а также А.Б. Ронова с соавторами [1990], характеризующие распространение эффузивных пород в различные периоды фанерозоя.

Следует подчеркнуть, что при этих исследованиях вулканические породы были по составу подразделены на основные (базальты, спилиты, диабазы, пикриты, основные порфириды и их пирокластические аналоги), средние (андезиты, дациты, трахиандезиты и их туфы) и кислые (риолиты, кислые порфиры, игнимбриты и их туфы), а их распространение на континентах, на шельфах, материковых склонах и в пределах I сейсмического слоя океанов оценивалось по картам и мощностям литологических формаций континентов и океанов.

Результаты представлены в табл. 6, где охарактеризована эволюция общей массы эффузивов на протяжении истории фанерозоя. Можно, по-видимому, думать, что приведенные цифры отражают также интенсивность поступления двуокиси углерода в разные периоды геологической истории планеты.

Общеизвестно, что одновременно с поступлением CO_2 из осадочного цикла выводилось огромное количество углерода вместе с захороняющимися карбонатами, рассеянным органическим веществом, нефтью, углями и углеродистыми сланцами. Поскольку масса углерода, связанная с карбонатами и рассеянным (кларковым) органическим веществом на много порядков превышает массу углерода, заключенного в его промышленных скоплениях (месторождения нефти, углей, сланцев), А.Б. Ронов наряду с эффузивами большое внимание уделил поведению карбонатного углерода и углерода, рассеянного в осадочных отложениях на кларковом уровне. Их распространение в разных подразделениях фанерозоя также приведено в табл. 6.

Если цифры, приведенные в табл. 6, облечь в графическую форму, то можно получить диаграммы, изображенные на рис. 6. Все три диаграммы удивительно похожи друг на друга, и на них очень рельефно выделяются меловой, карбонный и ордовикский максимумы.

Во-первых, приведенный материал хорошо укладывается в рамки закона, впервые сформулированного А.Б. Роновым [1959, 1993], который гласит, что *количество карбонатных осадков, отлагавшихся в ту или иную эпоху фанерозоя, было прямо пропорционально интенсивности вулканической деятельности и площади распространения внутриматериковых морей.*

Во-вторых, если считать, что колебания содержания остаточного органического углерода в осадочных толщах с неизвестным, но очень большим поправочным коэффициентом отражает изменение объема биомассы организмов, населявших континенты и океаны, то можно думать, что влияние интенсивности вулканической деятельности (с помощью углекислоты) распространялось на всю биосферу планеты, определяло эпохи ее расцвета и угнетения.

Эта мысль хорошо подтверждается сравнением диаграмм рис. 6 и рис. 5. При их рассмотрении отчетливо видно, что эпохи интенсивной вулканической деятельности стратиграфически совпадают с эпохами угленакпления и сланцеобразования; более того, как и следовало ожидать, влияние эффузивных проявлений распространяется на стратиграфическую локализацию конкреционных сидеритов, а также оолитовых гидроксидно-хлорит-сидеритовых руд.

Таблица 6. Закономерности стратиграфического распределения вулканогенных пород и масс углерода на континентах и в океане [Ронов, 1993]

Возраст, млн лет	Стратиграфический интервал	Масса эффузивов, 10 ²⁰ г		Масса С в карбонатах, 10 ²⁰ г		Масса рассеянного С _{орг} в осадочных породах, 10 ²⁰ г	
		в породах интервала	средняя	в породах интервала	средняя	в породах интервала	средняя
5.3–1.8	Плиоцен	22.1	38.8	1.4	4.75	1.0	2.05
23.0–5.3	Миоцен	55.4		8.1		3.1	
34–23	Олигоцен	20.4	40.9	2.6	8.57	2.0	2.33
55–34	Эоцен	77.8		18.5		4.0	
65–55	Палеоцен	24.6		4.6		1.0	
97–65	Верхний мел	220.6	217.7	40.6	36.15	6.2	6.4
145–97	Нижний мел	214.8		39.7		7.4	
157–145	Верхняя юра	75.3	70.6	20.4	14.0	4.9	3.97
178–157	Средняя юра	82.0		12.0		4.4	
200–178	Нижняя юра	54.6		9.6		2.6	
241–200	Верхний триас	82.6	63.4	18.9	13.1	1.8	1.0
246–241	Средний триас	45.4		11.2		0.5	
251–246	Нижний триас	62.2		9.2		0.7	
264–251	Верхняя пермь	63.8	78.9	12.2	13.0	0.7	1.3
295–264	Нижняя пермь	94.1		13.8		1.9	
342–295	Верх. + сред. карбон	80.9	97.0	27.2	22.2	3.5	4.4
360–342	Нижний карбон	113.1		17.2		5.3	
382–360	Верхний девон	56.6	78.5	18.6	11.36	3.7	2.23
392–382	Средний девон	85.4		14.4		2.3	
418–392	Нижний девон	93.5		1.09		0.7	
424–418	Верхний силур	50.7	63.7	7.4	9.65	0.8	0.9
443–424	Нижний силур	76.7		11.9		1.0	
449–443	Верхний ордовик	77.8	116.0	11.5	15.43	1.7	2.43
473–449	Средний ордовик	183.4		18.1		3.5	
490–473	Нижний ордовик	86.8		16.7		2.1	
500–490	Верхний кембрий	50.4	83.3	13.4	12.86	0.6	1.17
509–500	Средний кембрий	102.5		14.4		1.2	
535–509	Нижний кембрий	97.2		10.8		1.7	

Можно, как нам кажется, сделать вывод, что на протяжении фанерозоя эндогенная жизнь планеты оказывала косвенное влияние на закономерности распределения континентальной и морской флоры, а через нее – на локализацию железорудных месторождений и распространение в них сидеритовых минералов.

НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ЭВОЛЮЦИИ ОСАДОЧНОГО И ВУЛКАНОГЕННО- ОСАДОЧНОГО ЖЕЛЕЗОРУДНОГО ПРОЦЕССА В ИСТОРИИ ЗЕМЛИ

В настоящее время суммарные мировые запасы железных руд приближаются к величине

100 млрд т. Распределение осадочных и вулканогенно-осадочных железорудных месторождений в геологической летописи континентального блока планеты показано на рис. 7; диаграмма составлена с учетом материалов Н.М. Страхова, В.И. Смирнова, J.W. Dorr, В.Е. Попова, А. Zitzmann с соавторами, а также многочисленных сводок объединения “Союзгеолфонд” и Мингео СССР и сведений, опубликованных в журналах “Economic Geology” и “Отечественная геология”.

Диаграмма стратиграфического распределения промышленных запасов отчетливо показывает, что максимальные количества железных руд сосредоточены в докембрии. Здесь известны джес-

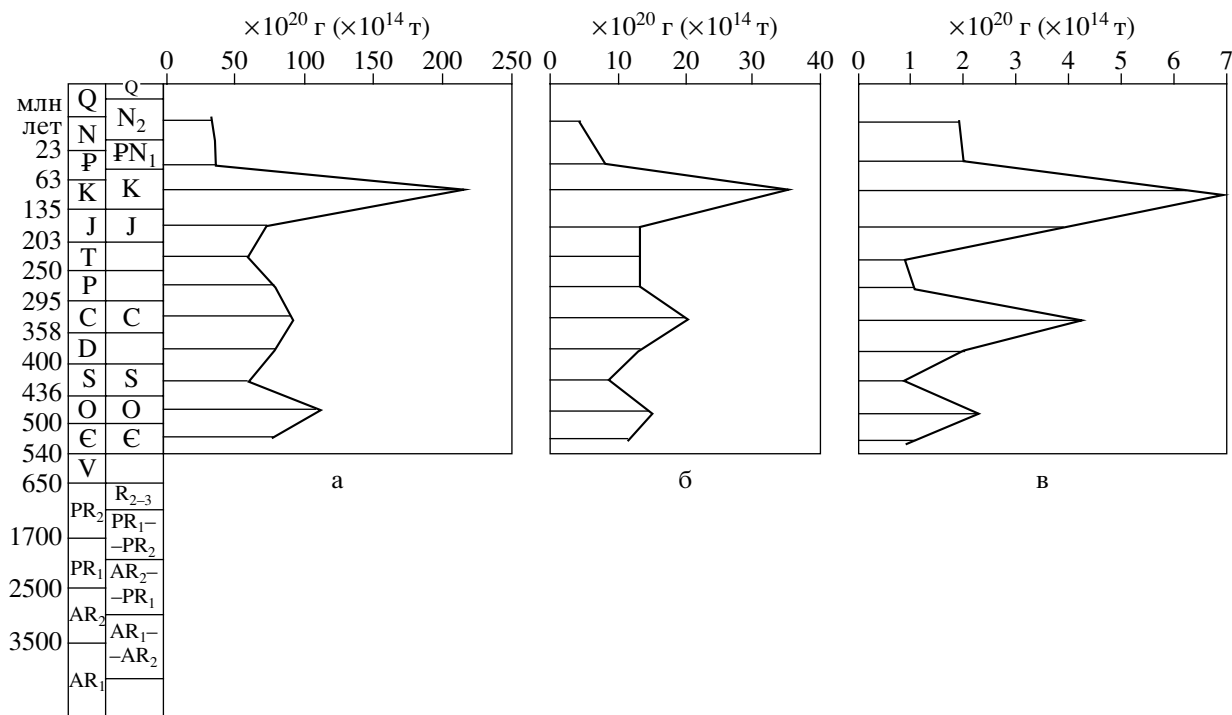


Рис. 6. Соотношение распределения масс вулканических пород континентов (а), углерода карбонатных пород (б) и остаточного органического углерода стратиферы (в) [Ронов, 1993].

пиллитовые месторождения типа Алгома, отчетливо тяготеющие к архейским зеленокаменным поясам, пространственно связанные с эффузивами и, по-видимому, имеющие эксгалативно-вулканогенную природу, а также протерозойские джеспиллиты типа озера Верхнего, локализованные в железорудных бассейнах Австралии (Хаммерсли), Африки (Нама-Трансвааль, ЮАР), Евразии (Курская магнитная аномалия, Россия, Кривой Рог, Украина), Северной Америки (оз. Верхнее, США, Канада) и Южной Америки (Железный квадрат, Бразилия). Они отличаются огромными размерами бассейнов, колоссальными запасами металла (около 4 млрд т железа) и смешанным, вулканогенно-осадочным происхождением железа и кремния [Холодов, Бутузова, 2001].

Очевидно также, что по направлению от докембрия к кварталу общие массы промышленного железа постепенно уменьшаются и железорудные проявления палеогена, неогена и четвертичного периода составляют уже ничтожную долю от запасов докембрийских руд.

При рассмотрении диаграммы рис. 7 обращает на себя внимание еще одна особенность, впервые отмеченная еще Н.М. Страховым [1947, 1960]: железорудный процесс прерывист во времени, и на протяжении всего фанерозоя отчетливо чередуются эпохи, когда усиленно формируются многочисленные и разнотипные месторождения же-

лезных руд, и эпохи, на протяжении которых они редуцированы или отсутствуют совсем.

В фанерозое выделяются 10–12 таких железорудных эпох. По Н.М. Страхову [1949], усиленному развитию процессов рудообразования способствовали периоды глобальных регрессий, время от времени охватывающих континентальный блок планеты и сменявшихся глобальными трансгрессиями морей. Как предполагал этот исследователь, в периоды регрессий усиливались процессы гумидного выветривания, а с континентов в моря поступало большое количество двухвалентного железа, и это предопределяло усиленное формирование железорудных месторождений.

Полученные позднее количественные оценки осадочного и вулканогенно-осадочного процесса в фанерозое [Ронов, 1993] заставили несколько по-другому взглянуть на причины формирования железорудных эпох.

Анализ трансгрессивно-регрессивных циклов континентального блока Земли, выполненный Л. Ежьемом [Egyed, 1957], Ю.М. Малиновским [1982] и А.Б. Роновым [1980, 1993] на уровне мегамасштабных вариаций и сопоставленный с распространением и интенсивностью вулканической деятельности, позволил утверждать, что эти явления тесно связаны между собой, причем вулканическая деятельность наиболее отчетливо проявляется не в периоды регрессий, а в эпохи максимальных трансгрессий. Как было показано

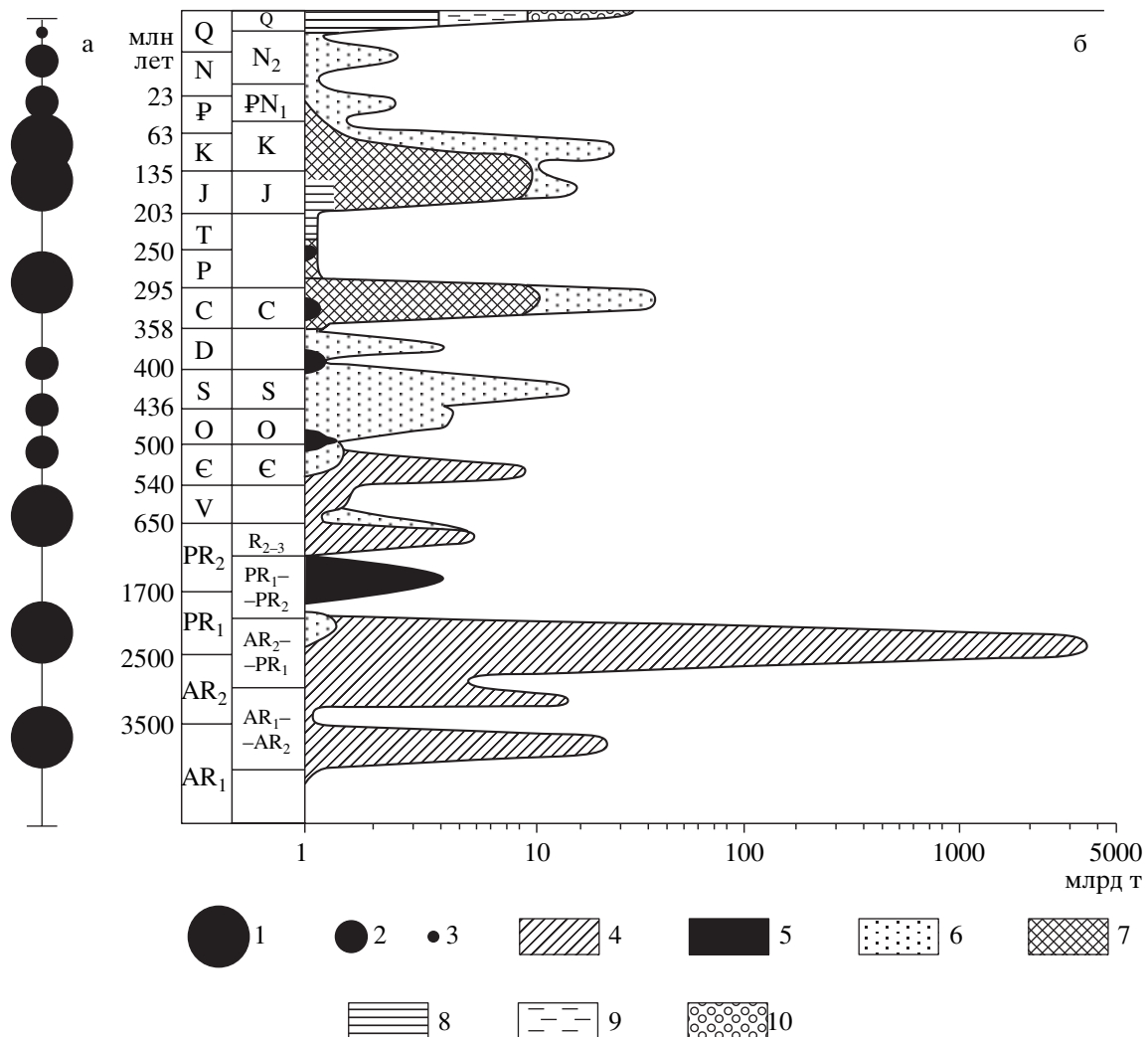


Рис. 7. Стратиграфическое распространение сидеритов (а), промышленных запасов и типов железорудных месторождений (б).

1–3 – количество сидерита: 1 – много, 2 – средне, 3 – мало; 4 – джеспиллиты; 5 – гидротермально-эллиптические метасоматические сидериты; 6 – оолитовые гидрогётит-хлорит-сидеритовые руды; 7 – конкреционные сидериты угленосных отложений; 8 – железные руды кор выветривания; 9 – озерно-болотные железные руды; 10 – россыпные месторождения титаномагнетита.

выше, именно интенсивная эффузивная деятельность обеспечивает массовое поступление двуокиси углерода в обменные резервуары, что в свою очередь отражается в осаждении карбонатов, усилении деятельности биосферы и мобилизации миграционного двухвалентного железа в кислой глеевой среде низовых болот. В конечном счете, вся цепь событий обеспечивает массовое формирование железорудных скоплений в близлежащих водоемах стока.

Именно поэтому трем глобальным трансгрессивным циклам фанерозоя – ордовикско-силурийскому, карбоновому и юрско-меловому соответствуют самые крупные железорудные эпохи.

Вывод очевиден: если в докембрии эффузивный процесс сам по себе является поставщиком

рудного компонента в конечные водоемы стока, то в фанерозое его влияние на процесс рудообразования усложняется. Здесь он не проявляется непосредственно, а включает ряд механизмов, воздействующих на процессы рудообразования.

Как хорошо видно на рис. 7, железорудный осадочный и вулканогенно-осадочный процесс Земли несет в себе все следы необратимого развития. По мере перемещения от докембрия к кварталу одни преобладающие типы железорудных месторождений сменяют другие.

Докембрийские джеспиллиты уже в верхнем протерозое, рифее и фанерозое сменяются большим разнообразием железорудных образований.

Стратиграфически выше джеспиллитов в отложениях рифея встречаются крупные метасоматические гидротермально-элизионные месторождения сидерита садкинского типа, парагенетически связанные с магнезитовыми, баритовыми и сульфидными рудопоявлениями. Их генетические аналоги известны в отложениях ордовика, девона и карбона Европы и Евразии.

Как было показано в работах Б. Вагнера, Н.М. Страхова, А. Дю-Тойта и других, еще в нижнем протерозое среди фаций джеспиллитовых отложений появляется прибрежная фация оолитовых гидроксидно-хлорит-сидеритовых руд. Стратиграфически выше, в рифейских толщах Австралии, железорудные оолитовые скопления перестают ассоциироваться с джеспиллитами, образуют самостоятельные месторождения и получают очень широкое распространение, постепенно вытесняя джеспиллиты в палеозойских морях. В палеогеновых отложениях гидроксидно-хлорит-сидеритовые руды появляются уже не только в морских, но и в континентальных обстановках, "осваивая" палеодолины рек, а также пресноводные и слабо солоноватоводные озера.

В карбоновое, юрско-меловое и третичное время, наряду с оолитовыми рудами, широкое распространение получают конкреционные залежи сидеритов, пространственно и генетически связанные с угленосными отложениями. Чаще всего они локализуются внутри угленосных формаций, но иногда, как это имеет место в юрских отложениях Дагестана или в юрско-меловых толщах Восточного Забайкалья, очень полно изученных в работах Ч.М. Халифа-Заде [1959], Ч.М. Халифа-Заде и С.М. Аббасовой [1963], З.В. Тимофеевой [1968], Е.И. Соколовой и А.А. Рябининой [1958] и Ю.П. Писцова [1969], они оказываются разобщенными во времени и пространстве.

Месторождения железных руд, связанные с формированием кор выветривания, известны с нижнего палеозоя (кембро-силурийские руды Аппалач, США, девонские отложения Линдерен Марк, Германия), но значительно более широкое развитие они получают в предъюрское и предмеловое время (Орско-Халиловское, Алапаевское месторождение, Урал, Россия; Сумадижа, Ржаново, Мокра Гора, Югославия; Раджа, Сирия; Джебел Анина, Алжир и др.).

Наконец, в плиоцен-четвертичное время образование железных руд, обусловленное латеритным выветриванием, достигает апогея; скопления железа этого типа известны на Кубе, на Филиппинах, на Борнео и Себуку, в Австралии, у озера Бангвеоло в Африке и в ряде других регионов с тропическим климатом.

В четвертичное время в областях с гумидным климатом широкое распространение имеют озерно-болотные железные руды и россыпные место-

рождения титаномагнетитов, локализованные на побережьях морей и океанов.

Таким образом, третичное и четвертичное время знаменито очень большим разнообразием типов железорудных месторождений, частично перемещенных из морских палеоводоемов на континенты.

Подавляющее большинство осадочных и вулканогенно-осадочных железорудных месторождений полиминеральны, причем сидерит в их составе играет очень важную роль. Распространение сидерита в железорудных месторождениях различных эпох качественно охарактеризовано в левой части рис. 7.

Обращает на себя внимание очень широкое распространение сидерита в докембрийских железных рудах; как было показано в первой части статьи [Холодов, Бутузова, 2004], здесь сидерит обычно входит в состав первичных минералов и вместе с гидроксидами железа, опаловым веществом и, возможно, ранними силикатами железа формирует минералогическую основу рудных скоплений. Ведущая роль сидерита в докембрийском железорудном процессе, по-видимому, связана с избытком углекислоты и дефицитом кислорода в атмосфере докембрийского времени.

Значительные количества сидерита устанавливаются также в палеозойско-мезозойских железорудных месторождениях, однако здесь, в отличие от докембрия, преобладают диагенетически-катагенетические, вторичные карбонаты железа.

Действительно, сидеритовые руды, связанные с торфяными болотами и угленосными формациями, обычно образуют линзовидно-конкреционные формы и несомненно формируются в процессах диагенеза и катагенеза, а сидерит, участвующий в образовании оолитовых гидроксид-хлорит-сидеритовых скоплений, как правило, является самым поздним образованием в этой минеральной ассоциации.

Возможно, что такое запаздывание сидеритообразования в развитии фанерозойского железорудного процесса отражает падение давления углекислоты в атмосфере Земли, а также возрастающую, подчас первостепенную роль кислорода в геохимических реакциях рудогенеза.

Немаловажно, по-видимому, и то обстоятельство, что в миграции железа определяющее значение приобретают металлоорганические соединения – типичные производные растительности на суше.

Работа выполнена при финансовой поддержке научной школы № НШ-1440 2003.5.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Антипов-Каратаев И.Н.* К вопросу о миграции железа в виде органических соединений // Тр. конференции по генезису руд железа, марганца и алюминия. М., Л., 1937. С. 93–107.
- Бушинский Г.И.* Условия накопления сидеритов, вивианитов и бурых железняков в болотах Белоруссии // Бюлл. МОИП. Отд. геол. 1946. Т. 21. № 3. С. 65–80.
- Бушинский Г.И.* Апатит, фосфорит, вивианит. М.: Изд-во АН СССР. 1952. 88 с.
- Варшал Г.М., Великанова Т.И., Кощеева И.Я.* Геохимическая роль гумусовых кислот в миграции элементов // Гумусовые вещества в биосфере. М.: Наука, 1993. С. 97–117.
- Вернадский В.И.* Очерки геохимии // Избранные сочинения. Т. I. М.: Изд-во АН СССР, 1954. С. 7–391.
- Вильнер А.И.* Уголь // Минеральные ресурсы капиталистических стран. М.: ГОНТИ, 1959. С. 5–64.
- Виноградов А.П.* Геохимия рассеянных элементов морской воды // Успехи химии. 1944. Т. 13. № 1. С. 3–34.
- Виноградов А.П.* Среднее содержание химических элементов в горных породах // Геохимия. 1962. № 7. С. 552–565.
- Вульф Е.В.* Историческая география растений // История флор Земного шара. М., Л.: ГОНТИ, 1946. 380 с.
- Галимов Э.М.* Геохимия стабильных изотопов углерода. М.: Недра, 1968. 224 с.
- Гордеев В.В.* Речной сток в океан и черты его геохимии. М.: Наука, 1983. 159 с.
- Давиташвили Л.Ш.* Эволюция условий накопления горючих ископаемых. М.: Наука, 1971. 296 с.
- Дриц В.А., Коссовская А.Г.* Глинистые минералы: слюды, хлориты. М.: Наука, 1991. 175 с.
- Дю-Тойт А.* Геология Южной Африки. М.: ИЛ, 1957. 292 с.
- Ефимов В.Н.* Формы аккумуляции кальция и железа в торфяниках // Докл. СССР. 1961. Т. 138. № 2. С. 435–437.
- Железнова Н.Г., Матвеев А.К.* Мировые запасы углей // Советская геология. 1973. № 1. С. 76–86.
- Жемчужников Ю.А.* Развитие угленакопления в геологической истории // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1955. № 3. С. 24–56.
- Жмур С.И.* Происхождение горючих сланцев ордовика прибалтийской синеклизы. Сообщение 1. Диктионемовые сланцы // Литология и полез. ископаемые. 1988. № 6. С. 78–87.
- Жмур С.И.* Закономерности формирования морских биогенных углеродных пород Восточно-Европейской платформы и ее складчатого обрамления / Автореф. дисс. ... доктора геол.-мин. наук. М.: ИЛСАН, 1999. 49 с.
- Залесский М.Д.* О некоторых ископаемых сапропелитах // Геол. вестник. 1916. Т. 2. № 5–6. С. 227–234.
- Залесский М.Д.* О морском сапропелите силурийского возраста, образованном синезеленой водорослью // Изв. Академии наук. 1917. Сер. 6. № 1. С. 3–18.
- Залманзон Э.С.* Определение форм некоторых элементов и анализ коллоидной фракции глин // Методы изучения осадочных пород. М.: ГОНТИ, 1957. Т. II. С. 53–69.
- Ишина Т.А.* Условия накопления осадков нижнейловины Карагандинского бассейна // Труды Лаборатории геол. угля. 1955. Вып. 3. С. 98–115.
- Кауричев И.С.* О формах железа в верховодке почв дерново-подзолистой зоны // Докл. ТСХА. 1957. Вып. 31. С. 219–223.
- Ковалев В.А.* Болотные минералого-геохимические системы. Минск: Наука и техника, 1985. 327 с.
- Коперина В.В.* Состав и условия образования надкарагандинской, долинской, наддолинской и шиханской свит Карагандинского бассейна // Тр. Лаборатории геол. угля. 1956. Вып. 4. С. 214–227.
- Коротков А.И., Ходина В.А.* К вопросу формирования химического состава железистых вод // Зональность подземных вод платформ и горно-складчатых областей. Л.: Наука, 1981. С. 166–169.
- Криштофович А.Н.* Эволюция растительного покрова в геологическом прошлом и ее основные факторы // Материалы по истории флор и растительности СССР. 1946. Вып. 2. С. 26–86.
- Криштофович А.Н.* Находка плаунообразного растения в кембрии Восточной Сибири // Докл. АН СССР. Сер. геол. 1953. Т. 91. № 6. С. 1211–1215.
- Криштофович А.Н.* Палеоботаника. Л.: ГОНТИ, 1957. 646 с.
- Линдгрэн В.* Минеральные месторождения. Вып. II. М., Л., Новосибирск: ГОНТИ НКТП СССР, 1934. 230 с.
- Логвиненко Н.В.* Литология и палеогеография продуктивной толщи Донецкого карбона. Харьков: Изд-во ХГУ, 1953. 350 с.
- Логвиненко Н.В.* История осадконакопления в Донецкой геосинклинали // Записки геол. фак-та ХГУ. 1956. Вып. 11. 220 с.
- Малиновский Ю.М.* Синфазная стратиграфия фанерозоя. М.: Недра, 1982. 175 с.
- Матухина В.Г., Михантьева Л.С.* Фосфаты, карбонаты и сапропели в торфяниках Западной Сибири // Геология и геофизика. 2001. Т. 42. № 4. С. 596–604.
- Мейен С.В.* Листья на камне. М.: ГЕОС, 2001. 492 с.
- Мейер К.И.* Происхождение наземной растительности. М.: Изд-во АН СССР, 1946. 340 с.
- Мирошников Л.Д.* Палеогеография и история граптолитовых фаций арктической части СССР // Региональная палеогеография. М.: Госгеолтехиздат, 1978. Т. I. С. 208–225.
- Мяниль Р.М.* История развития Балтийского бассейна в ордовике. Таллин: Валтус, 1966. 200 с.
- Наумова С.Н.* Споры нижнего кембрия // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1949. № 4. С. 48–60.
- Петтиджон Ф., Поттер П., Сивер Р.* Пески и песчаники. М.: Мир, 1976. 535 с.
- Перельман А.И.* Биохимия биосферы. М.: Наука, 1974. 166 с.
- Писцов Ю.П.* Сидериты Березовского типа и условия их образования // Литология и полез. ископаемые. 1969. № 1. С. 32–50.
- Ронов А.Б.* К последокембрийской геохимической истории атмосферы и гидросферы // Геохимия. 1959. № 5. С. 397–409.
- Ронов А.Б.* Осадочная оболочка Земли (количественные закономерности строения, состава и эволюции). М.: Наука, 1980. 78 с.

- Ронов А.Б. Химический состав осадочных пород важнейших структурных зон континентов и пути его эволюции // *Геохимия*. 1981. № 11. С. 1616–1626.
- Ронов А.Б. Глобальный баланс углерода в неогене // *Геохимия*. 1982. № 7. С. 920–952.
- Ронов А.Б. Стратисфера или осадочная оболочка Земли. М.: Наука, 1993. 143 с.
- Ронов А.Б., Ярошевский А.А., Мигдисов А.А. Химическое строение земной коры и геохимический баланс главных элементов. М.: Наука, 1990. 180 с.
- Сердюченко Д.П., Глебов А.В. Железо // *Металлы в осадочных толщах*. М.: Наука, 1964. С. 18–100.
- Скотт Д.Г. Эволюция растительного мира. М., Л.: Мир, 1927. 300 с.
- Соколова Е.И., Рябинина А.А. Физико-химические исследования железных руд и вмещающих пород Березовского месторождения в Забайкалье // *Очерки осадочных месторождений полезных ископаемых*. М.: Изд-во АН СССР, 1958. С. 73–85.
- Степанов П.И., Миронов С.И. Геология месторождений каустобиолитов. Л., М.: ОНТИ НКТП, 1937. 537 с.
- Страхов Н.М. Железорудные фации и их аналоги в истории Земли. Опыт историко-геологического анализа процесса осадконакопления // *Тр. ИГН АН СССР*. Вып. 73. Геол. сер. 1947. № 22. 267 с.
- Страхов Н.М. О периодичности и необратимой эволюции осадкообразования в истории Земли // *Изв. АН СССР*. Сер. геол. 1949. № 6. С. 70–121.
- Страхов Н.М. Химическое изучение осадочных пород в генетических и корреляционных целях // *Методы изучения осадочных пород*. М.: Госгеолтехиздат, 1957. Т. II. С. 157–182.
- Страхов Н.М. Основы теории литогенеза. М.: Изд-во АН СССР, 1960. Т. I. 212 с.; Т. II. 574 с.
- Страхов Н.М., Залманзон Э.С., Глаголева М.А. Очерки геохимии верхнепалеозойских отложений гумидного типа (опыт фациально-геохимического исследования) // *Тр. ГИН АН СССР*. Вып. 23. 1959. 223 с.
- Сукачев В.Н. Основы лесной биогеоценологии. Л.: Изд-во АН СССР, 1964. 427 с.
- Тимофеев П.П., Боголюбова Л.И. Фации и изменение глинистых минералов в торфяниках Рионского прогиба // *Литология и полез. ископаемые*. 1972. № 3. С. 48–75.
- Тимофеева З.В. Геохимия железа, фосфора и марганца в ааленском бассейне Северного Кавказа // *Геохимия осадочных пород и руд*. М.: Наука, 1968. С. 270–283.
- Тыжнов А.В. Геологические запасы углей СССР // *Советская геология*. 1970. № 4. С. 41–54.
- Удодов Н.А., Коробейников Е.С., Назаров А.Д. и др. Геохимические особенности поровых растворов горных пород. М.: Наука, 1983. 240 с.
- Успенский В.А. Об органическом веществе диктионовых сланцев // *Химия твердого топлива*. 1938. Т. IX. Вып. 1. С. 7–17.
- Формозова Л.Н. Железные руды Северного Приаралья // *Тр. ГИН АН СССР*. Вып. 20. 1959. 432 с.
- Формозова Л.Н. Формационные типы железных руд докембрия и их эволюция // *Тр. ГИН АН СССР*. Вып. 250. 1973. 170 с.
- Халифа-Заде Ч.М. О генезисе Присамурского месторождения сидеритов Южного Дагестана // *Докл. СССР*. Сер. геол. 1959. № 2. С. 350–380.
- Халифа-Заде Ч.М., Аббасова С.М. Сидеритовые залежи Дагестана. М.: Изд-во АН СССР, 1963. 134 с.
- Холленд Х. Химическая эволюция океанов и атмосферы. М.: Мир, 1989. 552 с.
- Холодов В.Н. Осадочный рудогенез и металлогения ванадия. М.: Наука, 1973. 262 с.
- Холодов В.Н., Недумов Р.И. Литология и геохимия среднего миоцена Восточного Предкавказья // *Тр. ГИН АН СССР*. Вып. 358. 1981. 205 с.
- Холодов В.Н., Бутузова Г.Ю. Проблемы геохимии железа и фосфора в докембрии // *Литология и полез. ископаемые*. 2001. № 4. С. 339–353.
- Холодов В.Н., Бутузова Г.Ю. Проблемы сидеритообразования и железорудные эпохи. Сообщение 1. Типы сидеритосодержащих железорудных месторождений // *Литология и полез. ископаемые*. 2004. № 5. С. 451–475.
- Химия океана. Т. I. Химия вод океана. М.: Наука, 1979. 518 с.
- Юдин Н.И. Литология железорудных месторождений Ангаро-Питского бассейна. М.: Наука, 1968. 156 с.
- Boast A.M., Coleman M.L., Halls C. Textural and stable isotope evidence for the genesis of the Tynagh base metal deposit, Ireland // *Economic Geology*. 1981. V. 76. P. 27–55.
- Bonatti E., Joensuu O. Deep-Sea iron deposit from the South Pacific // *Science*. 1966. V. 154. P. 643–645.
- Button A. Transvaal and Hamersley Basins—review of basin development and mineral deposits // *Miner. Sci. Engineering*. 1976. V. 8. P. 262–298.
- Carroll D. Pole of clay mineral in the transportation of iron // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 1958. V. 14. P. 1–27.
- Darrah W.C. Sporadic Cambrian Plants // *Science*. 1937. V. 86. № 5. P. 44–88.
- Deuser W.G., Degens E.T. O^{18}/O^{16} and C^{13}/C^{12} ratios of fossils from the hot brine deep area of central Red Sea // *Hot brines and related heavy metal deposits in the Red Sea*. N.Y.: Springer-Verlag, 1969. P. 336–347.
- Edwards A.B. Mineralogy of the uddleback iron ores // *Geology of Australian Ore Deposits*. Proc. Fifth Empire Min. Met. Congr. Melbourne. 1953. V. 1. P. 464–472.
- Edwards A.B. Oolitic iron formations in North Australia // *Geologische Rundschau*. 1959. V. 47. H. 2. S. 668–691.
- Egyed J. A new dynamic conception of the internal constitutions of the Earth // *Geol. Rundschau*. 1957. V. 1. P. 101–122.
- Goldschmidt V.M. Grundlagen der quantitativen geochemie // *Fortschr. Miner., Kristallogr., Petrogr.* 1933. V. 17. Bd. 2. S. 112–156.
- Hem J.D. Complexes ferrous iron with acid // *U.S. Geol. Surv. Water Suppl. Paper*. 1960. № 1459-D. P. 75–79.
- Hem J.D., Cropper W.H. Chemistry of iron in natural water: survey of ferrous-ferric chemical equilibria and redox potentials // *U.S. Geol. Survey Water. Supply Pap.* 1959. № 1459-A. P. 1–30.
- Kohji J., Katsuhiko M., Kimihiro K., Kenji T., Sigeru F. Determination of organically-bound iron in fresh and coastal sea waters // *Bull. Fac. Fisch. Hokkaido Univ.* 1982. V. 33. № 1. P. 51–55.

- Martin J.M., Meybeck M.* Elementak mass-balance of material carried by major world rivers // *Mar. Chem.* 1979. V. 7. № 2. P. 173–206.
- Matsumoto R., Jijima A.* Origin and diagenetic evolution of Cf-Mg-Fe carbonates in some coalfields of Japan // *Sedimentology*. 1981. V. 28. № 2. P. 239–261.
- Merlivat L., Pineau F., Javey M.* Hydrothermal vents waters at 13°N on the East Pacific Rise: isotopic composition and gas concentration // *Earth and Planet. Sci. Lett.* 1987. V. 84. № 1. P. 100–108.
- Mottl M.J.* Metabasalts, axial hot springs and the structure of hydrothermal systems at mid-ocean ridges // *Geol. Soc. Amer. Bull.* 1983. V. 94. 161 p.
- Rozanov A.G., Volkov J.J., Yagodinskaya T.A.* Forms of Iron in Surface Layers of Black Sea sediments // *The Black Sea-Geology, Chemistry and Biology. Am. Assoc. of Petrol. Geologists Tulsa, Oklahoma.* 1974. Mem. 20. P. 532–542.
- Rubey W.W.* Geologic history of sea water. An attempt to state the problem // *Bull. Geol. Soc. Amer.* 1951. V. 62. P. 1111–1148.
- Rubey W.W.* Development of hydrosphere with special reference to the probable composition on the early atmosphere // *Geol. Soc. Amer. Spec. Paper.* 1955. V. 62. P. 631–650.
- Russel M.J.* Lithogeochemical environment of the Tynagh basemental deposit. Ireland and its bearing on ore deposition // *Trans. Inst. Minig. Metal.* 1975. V. 84. P. B128-B133.
- Swanson E.A., Strong D.F., Thurlow J.G.* The Buchans Ore-bodies. Fifty Yeears of Geology and Mining Geol. Assoc. Canada, Spec. Paper. 1981. № 22. 450 p.
- Wagner P.A.* The iron deposits of the Union of South Africa // *Mem. Geol. Surv. S. Africa.* 1928. V. 26. 250 p.
- Walker R.G.* Formation of red beds in modern and ancient deserts. // *Geol. Soc. of Americ. Bull.* 1967. V. 67. № 3. P. 124–160.
- Welhan J.A., Creig H.* Methane and hydrogen in East Pasific Rise hydrothermal fluids // *Gtophys. Res. Lett.* 1979. V. 6. № 1. P. 829–831.