

## Геохимия марганценосных отложений палеовулканогенных комплексов Южного Урала

© 2019 г. А. И. Брусницын<sup>1</sup>, Е. Ф. Летникова<sup>2</sup>, И. Г. Жуков<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Институт наук о Земле, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9, e-mail: brusspb@yandex.ru

<sup>2</sup>Институт геологии и минералогии СО РАН, 630090, г. Новосибирск, просп. Акад. Коптюга, 3, e-mail: efletnik@igm.nsk.ru

<sup>3</sup>Институт минералогии ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН, 456317, Челябинская область, г. Миасс; Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Миассе, 456304, Челябинская область, г. Миасс, ул. 8 Июля, 10а, e-mail: igorzhuikov2009@yandex.ru

Поступила в редакцию 21.05.2018 г., принята к печати 07.12.2018 г.

**Объект исследований.** В статье рассмотрены особенности геохимии марганцевых отложений, приуроченных к девонским палеовулканогенным комплексам Магнитогорского пояса на Южном Урале. **Материалы и методы.** Исследования проведены на материале пяти месторождений: Кызыл-Таш, Казган-Таш, Кожаяевское, Биккуловское и Южно-Файзулинское. Определение содержаний главных элементов выполнено рентгеноспектральным флуоресцентным методом, редких и редкоземельных элементов – методом ICP-MS. **Результаты.** Показано, что значения индикаторных литохимических модулей в марганцевых породах сопоставимы с аналогичными величинами в современных металло- и рудоносных осадках, образующихся с участием гидротермального вещества. Марганцевые породы характеризуются низкими содержаниями редкоземельных элементов, наличием в их спектре отрицательной цериевой аномалии и незначительным преобладанием тяжелых лантаноидов над легкими. По конфигурации спектров РЗЭ изученные породы близки к современным железомарганцевым отложениям гидротермального генезиса. **Выводы.** Наиболее вероятным источником Li, Be, Sc, Cr, Rb, Zr, Nb, Hf и Th в марганценосных отложениях служил обломочный материал фоновых осадков, а для Co, Ni, Ge, As, Mo и Sb, доля которых заметно выше, чем в обломочной составляющей отложений, поставщиком были гидротермальные растворы. Для остальных редких элементов ситуация менее определенная, они могли поступать в осадок разными путями. В целом по особенностям распределения главных, редких и редкоземельных элементов марганцевые породы Южного Урала сопоставимы с отложениями низкотемпературных гидротермальных источников, развитых в пределах островодужных систем современного океана. Эти сведения хорошо согласуются с существующими представлениями о гидротермально-осадочном происхождении марганцевых месторождений Южного Урала и дополняют обоснование этой гипотезы новыми, полученными независимыми способами, данными.

**Ключевые слова:** марганцевые отложения, металлоносные осадки, геохимические индикаторы рудогенеза, Магнитогорский палеовулканический пояс

## Geochemistry of manganese deposits of paleovolcanic belt of the Southern Urals

Aleksey I. Brusnitsyn<sup>1</sup>, Elena F. Letnikova<sup>2</sup>, Igor G. Zhukov<sup>3</sup>

<sup>1</sup>St. Petersburg State University, Institute of Earth Sciences, 7/9 Universitetskaya nab., St. Petersburg, 199034 Russia, e-mail: brusspb@yandex.ru

<sup>2</sup>Institute of Geology and Mineralogy of the Siberian Branch of the Russian Academy of Science, 3 prosp. Acad. Koptuyuga, Novosibirsk, 630090 Russia, e-mail: efletnik@igm.nsk.ru

<sup>3</sup>Institute of Mineralogy SU FRC MG UB RAS, Miass, Chelyabinsk district, 456317 Russia, Branch of the South Urals State University, 10a ul. 8 Iyulya, Miass, Chelyabinsk district, 456304 Russia, e-mail: igorzhuikov2009@yandex.ru

Received 21.05.2018, accepted 07.12.2018

**Research subject.** This article is devoted to the geochemistry of manganese deposits referred to the Devonian paleovolcanic complexes of the Magnitogorsk belt in the Southern Urals. **Materials and methods.** A series of studies was conducted using materials collected from the Kyzyl-Tash, Kazgan-Tash, Kozhayevskoye, Bikkulovskoye and Southern Fayzu-

**Для цитирования:** Брусницын А.И., Летникова Е.Ф., Жуков И.Г. (2019) Геохимия марганценосных отложений палеовулканогенных комплексов Южного Урала. *Литосфера*, 19(4), 558-579. DOI: 10.24930/1681-9004-2019-19-4-558-579

**For citation:** Brusnitsyn A.I., Letnikova E.F., Zhukov I.G. (2019) Geochemistry of manganese deposits of paleovolcanic belt of the Southern Urals. *Litosfera*, 19(4), 558-579. DOI: 10.24930/1681-9004-2019-19-4-558-579

linskoye deposits. The content of main elements and rare-earth elements was determined using the X-ray spectral fluorescent and ICP-MS methods, respectively. *Results.* It is shown that the values of indicator lithochemical modules in the manganese rocks under study are comparable to those in the modern metal- and ore-bearing sediments. The manganese rocks are characterized by low concentrations of rare-earth elements, as well as by a negative Ce anomaly ( $Ce/Ce^* = 0.20-0.85$ ) in their spectrum and an insignificant prevalence of heavy lanthanides over light ones. In terms of the REE spectrum configuration, the rocks under study are close to modern ferromanganese deposits of a hydrothermal genesis. *Conclusion.* The most probable source of Li, Be, Sc, Cr, Rb, Zr, Nb, Hf and Th in the manganese deposits was the detrital material of background sediments. Co, Ni, Ge, As, Mo and Sb, which concentration in the studied rocks is higher compared to that in the detrital component, are most likely to have been produced by hydrothermal solutions. Other rare elements could have been brought into the sediments through different routes. In general, according to the distribution of main, rare and rare-earth elements, the manganese rocks in the Southern Urals are comparable to the deposits of low-temperature hydrothermal sources, which developed within the arc system of the modern ocean. Our findings agree well with the concept of the hydrothermal-sedimentary origin of manganese deposits in the Southern Urals, thus supplementing this hypothesis by the data obtained using independent sources.

**Keywords:** manganese deposits, metal-bearing sediments, geochemical indicators, Magnitogorsk paleovolcanic belt

#### Acknowledgements

This work was supported by the Russian Foundation for Basic research (project no. 16-05-00227) and fulfilled under the state-financed project of the Institute of Mineralogy SU FRC MG UB RAS. This paper was supported by the Government of the Russian Federation.

## ВВЕДЕНИЕ

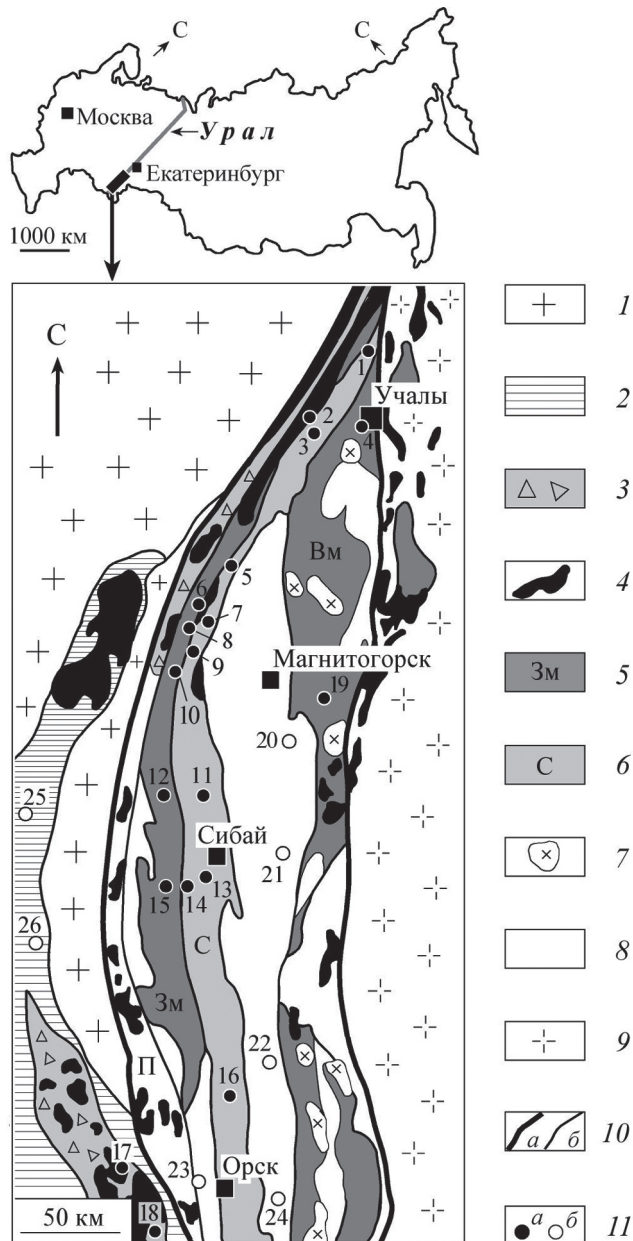
На Южном Урале, в пределах Магнитогорского палеовулканического пояса, со второй половины XIX в. известно несколько десятков месторождений марганцевых пород [Топорков, Кожевников, 1938; Бетехтин, 1946; Херасков, 1951; Шатский, 1954; Страхов и др., 1968; Гаврилов, 1972; Ходак, 1973; Калинин, 1978; Овчинников, 1998; Контарь и др., 1999; Жуков, 2000, 2005; Михайлов, 2001; Салихов и др., 2002; Брусницын, Жуков, 2010; Геология..., 2011; Brusnitsyn, Zhukov, 2012; Брусницын, 2013]. Большинство исследователей относит эти месторождения к объектам гидротермально-осадочного генезиса, преобразованным процессами регионального метаморфизма и позднее – гипергенеза. Причем выделяются два взаимосвязанных типа рудоносных отложений: 1) проксимальные залежи, сформировавшиеся на участках разгрузки гидротермальных растворов на поверхности морского дна; 2) дистальные залежи, образовавшиеся на удалении от гидротермальных источников [Брусницын, Жуков, 2010; Brusnitsyn, Zhukov, 2012; Брусницын, 2013]. Эти представления основываются на обобщении геологических и петрографических наблюдений, но нуждаются в подтверждении геохимическими данными.

Как известно, в современном океане различные генетические типы марганцевых отложений (гидрогенные, гидротермальные, диагенетические) распознаются по условиям залегания и особенностям химического состава [Bonatti et al., 1976; Bau et al., 2014; Josso et al., 2017]. Эта информация широко и с успехом используется для реконструкции условий образования марганцевых пород (руд) в древних осадочных и вулканогенно-осадочных толщах. В частности, в пределах Магнитогорского палеовулканического пояса такая работа вы-

полнена для марганцевых месторождений второго типа, представленных браунитовыми породами, локализованными в однородных яшмовых пачках [Брусницын, Жуков, 2018]. Позднее нами была изучена геохимия марганцевых пород месторождений первого типа: Кызыл-Таш, Казган-Таш, Кожаяевское, Биккуловское и Южно-Файзулинское. В статье приводятся результаты исследований и дается их интерпретация с позиции современных представлений о гидротермально-осадочном рудогенезе.

## ПОЗИЦИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЙ В ГЕОЛОГИЧЕСКОМ СТРОЕНИИ РЕГИОНА

Изученные месторождения расположены в западном борту Магнитогорского палеовулканического пояса. Они приурочены к вулканогенным толщам девонского возраста, сформировавшимся в островодужной обстановке (рис. 1). Здесь выделяются комплексы энсиматической островной дуги (Западно-Магнитогорской) и примыкающего к ней с востока междугового (задугового) бассейна (Сибайского) [Зоненшайн и др., 1984; Серавкин и др., 1992; Зайков, 2006; Пучков, 2010; Геология..., 2011]. Индикатором островодужных условий является дифференцированная андезит-базальтовая формация ирендыкской свиты ( $D_{1em}-D_{2ef}$ ). К формации междугового бассейна относится контрастный риолит-базальтовый комплекс карамалыташской свиты ( $D_{2ef}$ ). На всей территории района эффузивные породы перекрыты более молодыми вулканогенно-осадочными и осадочными толщами. В их строении снизу вверх по разрезу выделяются следующие стратиграфические подразделения: бугульгырский кремнистый горизонт ( $D_{2ef}$ ), улутауская тефро-терригенная свита ( $D_{2zv}-D_{3fr1}$ ), мукасовский кремнистый горизонт ( $D_{3fr}$ ), колту-



**Рис. 1.** Схема размещения главных месторождений марганцевых пород Южного Урала (составлена по материалам [Контарь и др., 1999; Жуков, 2002; Зайков, 2006]).

1 – метаморфогенные формации основания складчатой системы (PR); 2 – осадочные формации пассивной континентальной окраины О-Р; 3, 4 – Главный Уральский глубинный разлом: 3 – меланж-олистоострововая офиолитовая формация, 4 – дунит-перидотитовая формация; 5–8 – Магнитогорский палеовулканический пояс: 5 – островодужные вулканогенные формации ( $D_{2-3}$ ), 6 – вулканогенные и вулканогенно-осадочные формации междугового (задугового) бассейна ( $D_{2-3}$ ), 7 – граниты ( $PZ_3$ ), 8 – осадочные формации чехла молодой платформы ( $D_3-C_2$ ); 9 – метаморфогенные формации микроконтинентов (PR) в сочетании с островодужными вулканами (S-D) и орогенными интрузивами ( $PZ_3$ ); 10 – границы: а – Магнитогорского пояса, б – палеогеодинамических зон; 11 – месторождения марганцевых пород:

а – локализованные в вулканогенно-осадочных толщах, б – локализованные в осадочных толщах.

Буквами на схеме обозначены структурно-формационные зоны в пределах Магнитогорского пояса: П – Присакмарская, Зм – Западно-Магнитогорская, С – Сибайская, Вм – Восточно-Магнитогорская. Цифрами обозначены месторождения: 1 – Кожаевское, 2 – Тетраук, 3 – Уразовское, 4 – Учалинское, 5 – Габдимовское, Рахметовское, 6 – Биккуловское, Казган-Таш, Ниязгуловское-1, 7 – Аюсазовское, Ниязгуловское-2, 8 – Кусимовское, 9 – Ялимбетовское, 10 – Кызыл-Таш, 11 – Мамилнское, 12 – Губайдулинское, 13 – Янзигитовское, 14 – Южно-, Средне- и Северо-Файзулинское, 15 – Аккурумское, 16 – Репино-Круторожинское, 17 – Харьковское, 18 – Губерлинское, 19 – Бахтинское, 20 – Кипчакское, 21 – Белоглинское, 22 – Арба-Елгинское, 23 – Аккермановское, 24 – Ново-Орское, 25 – Шигрышское, 26 – Зилаирское.

**Fig. 1.** Location of main manganese deposits of the South Urals (after [Kontar' et al., 1999; Zhukov, 2002; Zaikov, 2006]).

1 – metamorphic complexes of the basement (PR); 2 – sedimentary complexes of passive continental margin (O-P); 3, 4 – Main Uralian Fault: 3 – mélange, 4 – ophiolites; 5–8 – Magnitogorsk paleovolcanic belt: 5 – island arc volcanic complex ( $D_{2-3}$ ), 6 – volcanic and volcanosedimentary complexes of inter-arc (back-arc) basin ( $D_{2-3}$ ), 7 – granites ( $PZ_3$ ), 8 – sedimentary complexes of young platform cover ( $D_3-C_2$ ); 9 – metamorphic complexes of microcontinent (PR), volcanogenic complexes of activ continental margin (S-D), orogenic intrusives ( $PZ_3$ ); 10 – boundaries of: а – Magnitogorsk paleovolcanic belt, б – lithotectonic zone units of the second order; 11 – manganese deposits hosted by: а – volcano-sedimentary rocks, б – sedimentary rocks. Structure zone of Magnitogorsk paleovolcanic belt: П – Prisaakmarsk, Зм – West-Magnitogorsk, С – Sibai, Вм – East-Magnitogorsk. Manganese deposits: 1 – Kozhaevo, 2 – Tetrauk, 3 – Urazovo, 4 – Uchauly, 5 – Gabdimovo, Rakhmetovo, 6 – Bikkulovo, Kazgan-Tash, Niyazgulovo-1, 7 – Ayusazovo, Niyazgulovo-2, 8 – Kusimovo, 9 – Yalimbetovo, 10 – Kyzyl-Tash, 11 – Mamilino, 12 – Gubaidulino, 13 – Yanzigitovo, 14 – North-, Middle- and South-Fayzuly, 15 – Akmurum, 16 – Repino-Krutorozhino, 17 – Kharkovo, 18 – Guberlya, 19 – Bakhtino, 20 – Kipchak, 21 – Beloglinskoe, 22 – Arba-Elga, 23 – Akkermanovo, 24 – Novo-Orsk, 25 – Shigrysh, 26 – Zilair.

банская карбонатно-терригенная свита ( $D_3fm$ ) и зилаирская терригенная свита ( $D_3fm-C_{1t_1}$ ). Наиболее мощные и протяженные осадочные толщи образовались во впадине междугового бассейна, менее интенсивно накопление осадков происходило в вулканических депрессиях островной дуги.

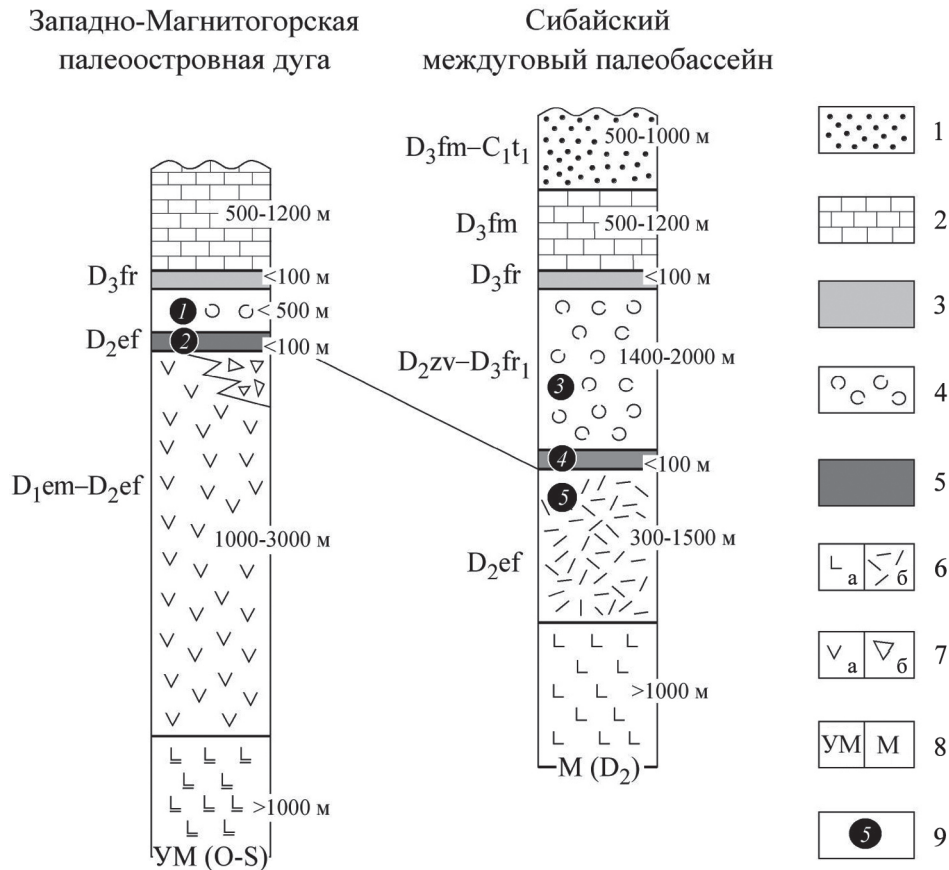
Месторождения марганцевых пород расположены в зоне тектонического сочленения формаций палеоостровной дуги и междугового палеобассейна. Металлоносные отложения локализованы среди осадочных пород, завершающих циклы вулканической активности и аккумулирующих обломочное, гидротермальное и органогенное вещество. Продуктивными являются несколько стратиграфических уровней, но большая часть марганцевых месторождений приурочена к кремнистой



пачке бугулыгырского горизонта и вулканомикто-вым породам улутауской свиты (рис. 2). В частности, среди изученных объектов в кремнистых отложениях локализовано Южно-Файзулинское месторождение, а среди вулканомиктовых – месторождения Кызыл-Таш, Казган-Тан, Кожаевское и Биккуловское.

УСЛОВИЯ ЗАЛЕГАНИЯ МАРГАНЦЕНОСНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

Характерной особенностью изученных месторождений является тесная ассоциация марганцевых пород с джасперитами. Джаспериты – это гематит-кварцевые породы глобулярной, колло-



**Рис. 2.** Положение месторождений марганцевых пород в стратиграфических колонках палеогеодинамических зон западного борта Магнитогорского палеовулканического пояса (составлено по материалам [Контарь и др., 1999; Жуков, 2002; Зайков, 2006], с дополнениями).

1–7 – стратифицированные отложения вулканических и вулканогенно-осадочных комплексов: 1 – зилайская свита ( $D_3fm-C_1t_1$ ): терригенный комплекс; 2 – колтубанская свита ( $D_3fm$ ): карбонатно-терригенный комплекс; 3 – мукасовский горизонт ( $D_3fr$ ): кремнистые сланцы, аргиллиты; 4 – улутауская свита ( $D_2zv-D_3fr_1$ ): тефро-терригенный комплекс; 5 – бугулыгырский горизонт ( $D_2ef$ ): джаспериты, яшмы, кремнистые алевролиты; 6 – карамалыташская свита ( $D_2ef$ ): а – базальтовый комплекс, б – риолит-базальтовый комплекс; 7 – ирендыкская свита ( $D_1em-D_2ef$ ): а – андезит-базальтовый комплекс, б – олистостромовый вулканогенно-осадочный комплекс; 8 – фундамент: М – мафический, УМ – ультрамафический; 9 – месторождения (цифры в кружках): 1 – Биккуловское, Ниязгуловское-1, Казган-Таш, Кызыл-Таш; 2 – Кусимовское, Губайдулинское, Мамилинское и др.; 3 – Кожаевское; 4 – Тетраук, Рахметовское, Габдиновское, Ниязгуловское-2, Аюсазовское, Аумышевское, Ялимбетовское, Северо-, Средне- и Южно-Файзулинское, Янзигитовское; 5 – Уразовское).

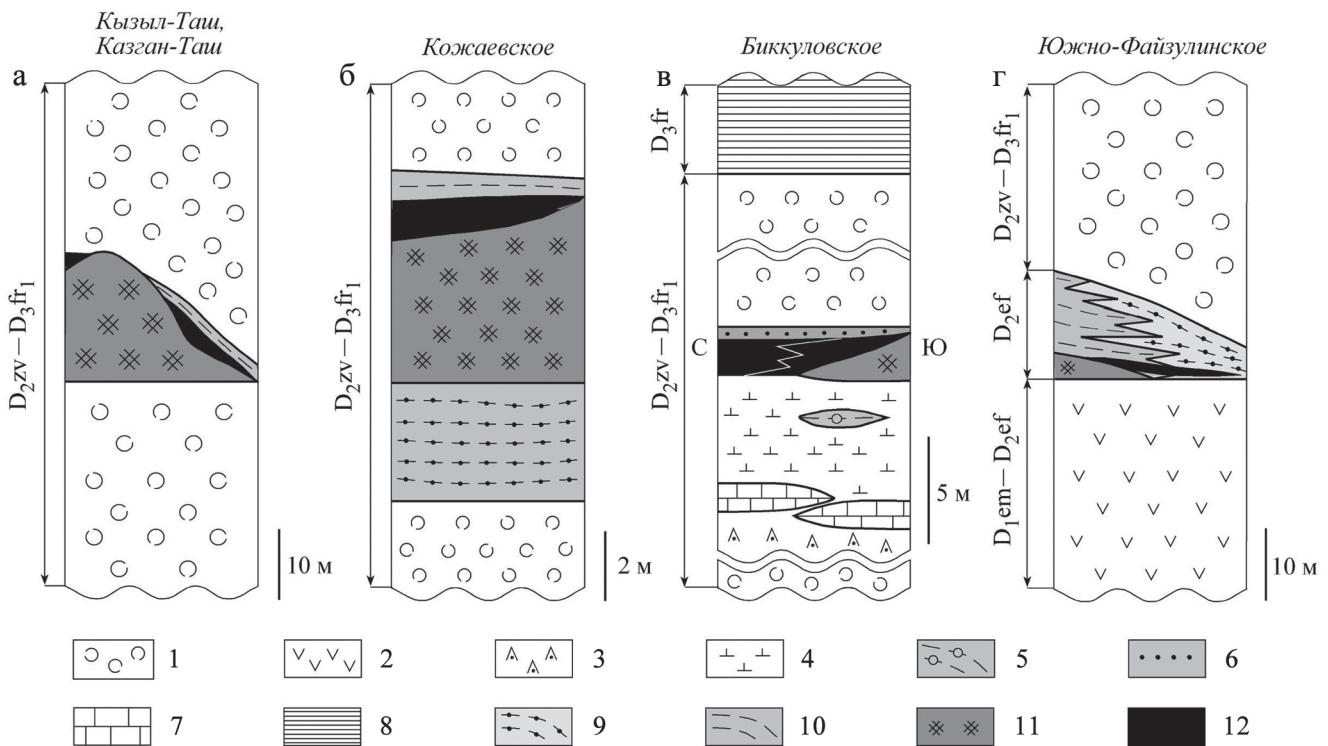
**Fig. 2.** Stratigraphic positions of manganese deposits in lithostratigraphic columns of western part of Magnitogorsk paleovolcanic belt (based on [Kontrar et al., 1999; Zhukov, 2002; Zaykov, 2006], with additions).

Stratigraphic units: 1 – Zilair Formation ( $D_3fm-C_1t_1$ ): terrigene complex; 2 – Koltuban Formation ( $D_3fm$ ): carbonate-terrigen complex; 3 – Mukasovi Horizon ( $D_3fr$ ): silicious, cherty rocks; 4 – Ulatau Formation ( $D_2zv-D_3fr_1$ ): tephra-terrigen complex; 5 – Bugulygyr Horizon ( $D_2ef$ ): jasperites, jasper, cherty rocks; 6 – Karamalytash Formation ( $D_2ef$ ): а – basaltic complex, б – rhyolite-basalt complex; 7 – Irendyk Formation ( $D_1em-D_2ef$ ): а – andesite-basaltic complex, б – olistostrome volcano-sedimentary complex; 8 – The foundation: М – mafic, УМ – ultramafic; 9 – Manganese deposits (numbers): 1 – Bikkulovo, Niyazgulovo-1, Kazgan-Tash, Kyzyl-Tash; 2 – Kusimovo, Gubaidulino, Mamilino and others; 3 – Kozhaevo; 4 – Tetrauk, Rakhmetovo, Gabdimovo, Niyazgulovo-2, Ayusazovo, Yalimbetovo, North-, Middle- and South-Fayzuly, Yanzigitovo; 5 – Urazovo.

морфной или сферолитовой структуры. В отличие от яшм в джасперитах редко проявлена полосчатость, но характерны массивные или, чаще, пятнистые микро- и макробрекчиевидные текстуры, обусловленные процессами диагенеза с уменьшением объема тонкодисперсной и сильно обводненной железокремнистой массы. Химический состав джасперитов, как правило, однообразен, мас. %:  $SiO_2 = 75-95$ ,  $Fe_2O_3^{общ} = 5-25$ ,  $SiO_2 + Fe_2O_3^{общ} \geq 98$ . Подавляющее большинство исследователей рассматривают джаспериты как литифицированные аналоги железокремнистых осадков, быстро накапливающихся на поверхности морского дна непосредственно в местах просачивания низкотемпературных гидротермальных растворов [Херасков, 1951; Creger et al., 1982; Ashley, 1989; Gutzmer et al., 2001; Зайкова, Зайков, 2003; Grenne, Slack, 2003; Зайков, Анкушева, 2013; Брусницын, 2013]. Хорошим примером современных отложений подобного генезиса служат холмообразные гематитопаловые постройки в пределах разлома Бланко в

северо-восточной части Тихого океана [Hein et al., 20086].

На всех месторождениях железокремнистые и марганцевые отложения формируют единые залежи, в строении которых устанавливается вертикальная и (или) латеральная зональность: железокремнистые породы (джаспериты) слагают основание (ядро) продуктивных пачек, а марганцевые – локализируются на их периферии (рис. 3). Морфология залежей может быть разной [Брусницын, Жуков, 2010; Брусницын, 2013]. На месторождениях Кызыл-Таш и Казган-Таш джаспериты формируют крупные холмообразные постройки с плоской подошвой и выпуклой кровлей размерами до 50 м по мощности и до 450 м по простираению. Марганцевые породы локализируются в кровле джасперитовых холмов, на их склонах или в прогибах кровли, где слагают несколько линзовидных тел с максимальной мощностью до 2 м при протяженности до 35 м. На других месторождениях джаспериты слагают серии линзовидных тел мощностью от 2 до 10 м, а



**Рис. 3.** Схематические стратиграфические колонки марганцевых месторождений.

1–12 – породы: 1 – вулканомиктовые песчаники, 2 – базальты, андезит-базальты, 3 – известковистые туффиты, 4 – железистые туффиты, 5 – марганцовистые туффиты, 6 – железокремнистые туффиты, 7 – известняки, 8 – кремнистые сланцы, 9 – кремнистые алевролиты, 10 – яшмы, 11 – джаспериты, 12 – марганцевые породы.

**Fig. 3.** Schematic diagrams illustrating mode of occurrence of manganese deposits.

1–12 – rocks: 1 – volcanoclastic sandstone, 2 – basalt and andesite-basalt, 3 – calcareous tuffite, 4 – ferruginous tuffite, 5 – manganiferous tuffite, 6 – iron-siliceous tuffite, 7 – limenstone, 8 – siliceous shale, 9 – siliceous siltstone, 10 – jasper, 11 – jasperite, 12 – manganese rocks.

рудные пласты либо непосредственно залегают на джасперитах (Кожаевское месторождение), либо частично перекрывают джаспериты, но в основном объеме залегают на их латеральном продолжении среди вулканомиктовых пород (Биккуловское месторождение) или кремнистых отложений (Южно-Файзулинское месторождение). Мощность пластов марганцевых пород составляет 1–3 м, протяженность достигает 350 м.

Таким образом, на каждом из месторождений строение рудоносных залежей имеет свои особенности. При этом всех их объединяет наличие четко прослеживаемой пространственной связи марганцевых пород с джасперитами.

### СТРОЕНИЕ И МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ МАРГАНЦЕВЫХ ПОРОД

Марганцевые породы представляют собой мелкозернистые образования неоднородного строения. Породы чаще всего сохраняют характерные для осадочных отложений текстуры: линзовидно-полосчатые, слоистые, встречаются также пятнистые (брекчиевидные, конкреционные) и реликтовые вулканокластические (от тонко- до грубо-обломочных). Вместе с тем минеральный состав пород несет очевидные признаки метаморфизма марганцевосных осадков. В качестве главных минералов здесь установлены кварц, гематит, гаусманнит, тефроит, андрадит, спессартин, эпидот, родонит, пироксмангит, кариопилит, парсеттенсит, кальцит и родохрозит, а среди наиболее характерных второстепенных – риббеит, гроссуляр, пьмонит, клинохлор, барит и апатит [Брусницын, 2009, 2013]. По набору этих минералов на каждом из месторождений выделяется несколько разновидностей марганцевых пород, которые связаны друг с другом постепенными переходами. Поэтому, несмотря на вариации минерального состава марганцевых пород, рудные пласты представляют собой единое целое со сложным внутренним строением. Химический состав таких отложений рационально рассматривать в совокупности, не разделяя их на отдельные минералогические разновидности.

В этом отношении исключение сделано только для Биккуловского месторождения, где минеральный состав марганцевых пород сильно изменяется по мере их удаления от джасперитов, т. е. при переходе от эпицентра к периферии палеогидротермального поля. На южном, примыкающем к джасперитам, участке месторождения, марганцевые породы сформированы преимущественно гематитом, кальцитом, кварцем, родонитом, андрадитом и кариопилитом. Реже здесь встречаются родохрозит-кариопилит-тефроитовые ( $\pm$  гаусманнит) породы. На северном участке месторождения тот же рудный пласт сложен главным образом кварцем, гематитом, парсеттенситом и андрадитом.

Судя по петрографическим признакам, постседиментационные процессы не сопровождались интенсивным перераспределением вещества ни в пределах отдельных пластов или даже их участков, ни тем более в масштабах месторождения. Локальная миграция элементов возможна лишь на расстояние, сопоставимое с толщиной отдельных слоев породы. Химический состав метаморфизованных марганцевосных отложений в ключевых своих особенностях унаследован от состава исходных металлоносных осадков.

### ГЕОХИМИЯ МАРГАНЦЕВЫХ ПОРОД

Для марганцевых пород каждого из месторождений типична высокая дисперсия содержаний главных элементов, особенно редких. Кроме того, концентрации элементов аппроксимируются разными законами распределения (нормальным и логнормальным). По этой причине “типичную” концентрацию каждого элемента наиболее адекватно отражает не среднее арифметическое значение ( $\bar{x}$ ), а величина медианы ( $Me$ ). Именно этим параметром мы и оперируем далее, рассматривая содержания каждого из проанализированных элементов.

Среднехимические составы марганцевых пород отдельных месторождений приведены в табл. 1–3, усредненные данные для всех пяти объектов сведены в табл. 4.

#### Главные элементы

Закономерности распределения в марганцевосных отложениях петрогенных элементов (Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, P) рассмотрены нами в предыдущих публикациях [Брусницын, Жуков, 2010; Brusnitsyn, Zhukov, 2012; Брусницын, 2013]. Поэтому здесь отметим лишь наиболее важные моменты, необходимые для понимания генезиса металлоносных залежей.

В химическом составе марганцевых пород преобладают кремний, марганец, алюминий, железо, магний и кальций. Концентрации титана, натрия, калия и фосфора в большинстве случаев составляют десятки доли процентов или находятся ниже пределов обнаружения методом рентгеноспектрального флуоресцентного анализа.

Значения индикаторных литохимических модулей в марганцевых породах ( $[Fe + Mn]/Ti = 136–7128$ ,  $Al/[Al + Fe + Mn] = 0.01–0.28$ ) соответствуют либо металлоносным, либо “рудоносным” осадкам, т. е. отложениям, обогащенным или сильно обогащенным относительно “нормальных” пелагических илов железом и марганцем. Доля элементов-индикаторов обломочного материала (Al и Ti) в марганцевых породах существенно выше, чем в подстилающих их джасперитах, мас. %:  $TiO_2 + Al_2O_3 = 0.1–9.9$  и  $TiO_2 + Al_2O_3 = 0.1–0.5$

**Таблица 1.** Средние содержания главных компонентов в марганцевых породах из месторождений Южного Урала, мас. %  
**Table 1.** Average contents of the main components of manganese rocks of deposits of the Southern Urals, wt %

Компонент	Месторождение														
	Кызыл-Таш ( $n = 23$ )				Казган-Таш ( $n = 6$ )				Кожаявское ( $n = 9$ )						
	$Me$	$x$	$\sigma$	$[C]_{in}$	$[C]_{in}$	$\sigma$	$[C]_{in}$	$[C]_{in}$	$\sigma$	$[C]_{in}$	$[C]_{in}$	$\sigma$	$[C]_{in}$	$[C]_{in}$	
SiO <sub>2</sub>	35.60	36.32	9.39	0.55	6.78	35.05	31.48	10.21	0.55	8.24	32.30	35.67	11.22	0.50	3.70
TiO <sub>2</sub>	0.06	0.08	0.07	0.11	1.33	0.01	0.02	0.02	0.02	0.27	0.04	0.11	0.20	0.07	0.54
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.21	1.88	1.52	0.08	1.00	0.98	1.28	1.62	0.07	1.00	2.01	2.32	2.22	0.14	1.00
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>общ</sup>	4.00	5.96	5.64	0.67	8.21	10.46	10.26	4.05	1.76	26.52	4.60	6.21	6.05	0.77	5.69
MnO	35.30	36.27	11.81	355.29	4346.17	36.10	39.13	7.56	363.34	5487.80	36.60	44.01	16.27	368.38	2712.70
MgO	0.62	0.78	0.36	0.23	2.77	0.06	0.09	0.06	0.02	0.33	0.44	0.71	0.87	0.16	1.19
CaO	11.80	12.38	5.95	2.67	32.72	11.95	12.91	8.13	2.71	40.91	6.10	6.86	3.59	1.38	10.18
Na <sub>2</sub> O	0.20	0.24	0.12	0.06	0.71	<0.05	<0.05	0.03	0.02	0.34	0.40	0.73	1.24	0.12	0.86
K <sub>2</sub> O	0.01	0.12	0.29	0.00	0.04	0.07	0.07	0.03	0.02	0.34	0.08	0.08	0.05	0.03	0.19
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.05	0.07	0.02	0.25	3.11	0.05	0.06	0.01	0.25	3.84	0.08	0.08	0.03	0.41	2.99

Компонент	Месторождение														
	Биккуловское, южный участок ( $n = 13$ )				Биккуловское, северный участок ( $n = 3$ )				Южно-Файзуллинское ( $n = 17$ )						
	$Me$	$x$	$\sigma$	$[C]_{in}$	$[C]_{in}$	$\sigma$	$[C]_{in}$	$[C]_{in}$	$\sigma$	$[C]_{in}$	$[C]_{in}$	$\sigma$	$[C]_{in}$	$[C]_{in}$	
SiO <sub>2</sub>	35.90	38.55	10.73	0.56	4.16	41.20	41.20	3.38	0.64	1.77	32.90	35.26	19.09	0.51	7.90
TiO <sub>2</sub>	0.04	0.09	0.12	0.07	0.54	0.20	0.20	0.08	0.36	1.01	0.03	0.06	0.07	0.05	0.84
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.99	2.24	2.08	0.13	1.00	5.35	5.35	0.15	0.36	1.00	0.96	1.50	1.34	0.06	1.00
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>общ</sup>	10.20	10.74	6.50	1.71	12.74	19.43	19.43	1.50	3.26	9.02	1.10	1.52	1.09	0.18	2.85
MnO	26.40	28.68	12.36	265.71	1976.37	16.07	16.07	2.63	161.74	447.49	49.00	45.65	17.36	493.18	7604.00
MgO	1.47	1.51	0.22	0.54	4.00	1.59	1.59	0.09	0.58	1.61	1.50	1.92	1.22	0.55	8.46
CaO	12.30	13.56	5.80	2.79	20.74	13.17	13.17	2.81	2.99	8.26	2.30	2.45	1.38	0.52	8.04
Na <sub>2</sub> O	<0.05	<0.05	0.05	0.04	0.27	<0.05	<0.05	0.05	0.08	0.22	0.01	<0.05	0.09	0.00	0.05
K <sub>2</sub> O	0.11	0.13	0.05	0.04	0.27	0.24	0.24	0.04	1.02	2.81	0.09	0.09	0.04	0.46	7.05
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.05	0.07	0.02	0.25	1.89	0.20	0.20	0.04	1.02	2.81	0.09	0.09	0.04	0.46	7.05

Примечание. Анализы выполнены в центральной химической лаборатории ВСЕГЕИ рентгеноспектральным флуоресцентным методом на спектрометре ARL-9800 (Швейцария). Статистические характеристики:  $Me$  – медиана,  $x$  – среднее арифметическое,  $\sigma$  – стандартное отклонение,  $n$  – число анализов.  $[C]_{in}$  – нормированные концентрации элементов:  $[C]_{in} = Me^{обн}/C_{1}^{Upper crust}$ , а  $[C]_{in} = [C]_{in}^{обн}/[C]_{in}^{Upper crust}$ , где  $C_1$  и  $C_{Al}$  – средние концентрации элементов и алюминия в верхней части континентальной земной коры (Upper Crust) по [Li, Schoonmaker, 2003].  $Me$  и  $Me_{Al}$  – медианы концентраций элементов (а не оксидов) и алюминия в марганцевых породах Южного Урала.

Note. Analyses were carried out in the Central Chemical Laboratory of VSEGEI by the XFA method with an ARL-9800 spectrometer (Switzerland). Statistical characteristics:  $Me$  – median,  $x$  – average arithmetic,  $\sigma$  – standard deviation,  $n$  – number of analyses;  $[C]_{in}$  – upper crust-normalized element concentration:  $[C]_{in} = Me^{obn}/C_1^{Upper crust}$ ,  $[C]_{in} = [C]_{in}^{obn}/[C]_{in}^{Upper crust}$ , where  $C_1$  and  $Me_{Al}$  are median of concentration of elements (but not oxides) and aluminum in manganese rocks of the Southern Urals.



Таблица 2. Средние содержания редких элементов в марганцевых породах из месторождений Южного Урала, г/т  
 Table 2. Average contents of the rare elements of manganese rocks of deposits of the Southern Urals, ppm

Элемент	Месторождения														
	Кызыл-Таш (n = 36)				Казан-Таш (n = 6)				Кожаяевское (n = 9)						
	Me	x	σ	[C] <sub>i</sub>	[C] <sub>i</sub> /[C] <sub>Al</sub>	Me	x	σ	[C] <sub>i</sub>	[C] <sub>i</sub> /[C] <sub>Al</sub>	Me	x	σ	[C] <sub>i</sub>	[C] <sub>i</sub> /[C] <sub>Al</sub>
Li	2.00	4.90	7.60	0.10	1.10	He опр.	He опр.				4.90	5.60	5.40	0.20	1.60
Be	0.49	0.89	1.33	0.15	1.87	He опр.	He опр.				0.25	0.35	0.25	0.08	0.58
Sc	1.02	1.38	1.25	0.09	1.05	He опр.	He опр.				0.99	2.80	4.71	0.07	0.52
V	13.80	16.40	11.80	0.10	1.21	25.90	27.70	11.0	0.20	2.80	15.70	37.20	40.62	0.11	0.83
Cr	7.00	7.40	4.50	0.10	1.20	4.70	4.60	1.80	0.10	1.00	16.90	19.80	12.80	0.20	1.80
Co	4.50	11.4	29.50	0.30	3.20	10.50	10.60	5.40	0.60	9.30	4.90	5.40	2.70	0.30	2.10
Ni	10.60	12.5	5.60	0.20	2.40	12.00	17.70	13.00	0.20	3.30	54.7	71.40	54.3	1.00	7.40
Cu	3.80	4.40	3.50	0.10	1.20	5.90	16.40	22.20	0.15	2.28	7.20	8.30	3.40	0.20	1.40
Zn	19.90	36.9	37.40	0.30	3.60	23.60	27.90	10.90	0.40	5.30	89.2	74.30	27.5	1.30	9.80
Ga	4.40	4.90	1.70	0.20	3.00	5.10	5.70	1.60	0.30	4.30	He опр.	He опр.			
Ge	7.60	10.20	7.60	5.10	62.0	13.40	13.50	4.70	8.90	134.50	1.20	2.20	2.90	0.80	5.80
As	33.20	77.10	180.10	20.80	253.9	He опр.	He опр.				1026	4804	8644	641	4737
Rb	3.60	6.90	7.90	0.03	0.40	4.50	5.60	2.80	0.04	0.60	0.10	0.20	0.20	0.001	0.01
Sr	28.80	45.3	45.00	0.10	1.00	142	193	234	0.40	60.00	162	292	381	0.50	3.40
Y	6.80	8.00	5.60	0.30	3.80	3.60	4.40	2.80	0.20	2.50	8.30	9.10	4.9	0.40	2.80
Zr	9.20	14.00	16.90	0.10	0.70	0.40	1.40	1.70	0.001	0.04	6.30	8.00	8.50	0.04	0.30
Nb	1.22	1.69	1.88	0.08	1.00	0.97	1.25	0.91	0.06	0.97	0.05	0.26	0.40	0.004	0.03
Mo	5.10	5.30	1.40	3.20	38.90	4.60	4.80	0.70	2.90	43.30	0.40	1.00	1.30	0.30	1.90
Sn	1.36	1.44	0.40	0.41	5.04	0.55	0.66	0.34	0.17	2.51	0.16	0.43	0.50	0.05	0.35
Sb	0.70	1.00	1.00	3.50	42.80	He опр.	He опр.				3.40	3.90	3.20	16.80	124.10
Cs	0.93	3.86	7.58	0.25	3.08	0.66	1.90	2.69	0.18	2.69	0.04	0.12	0.19	0.01	0.07
Ba	451	1615	2174	0.80	9.70	35.3	54.50	48.30	0.10	0.90	2558	3312	3493	4.50	33.20
Hf	0.42	0.55	0.54	0.11	1.28	0.12	0.11	0.08	0.03	0.45	0.15	0.25	0.34	0.04	0.27
Ta	0.25	0.44	0.37	0.17	2.04	0.09	0.20	0.30	0.06	0.90	0.01	0.02	0.03	0.01	0.05
Tl	0.11	0.13	0.12	0.21	2.54	0.11	0.10	0.05	0.21	3.13	<0.002	0.005	0.01	0.004	0.03
Pb	3.40	3.60	2.20	0.20	2.50	0.10	1.00	2.40	0.01	0.09	2.90	5.40	5.40	0.30	1.30
Th	0.84	1.06	0.99	0.08	0.93	0.21	0.28	0.14	0.02	0.29	0.08	0.21	0.27	0.01	0.05
U	0.37	0.41	0.28	0.13	1.62	0.38	0.54	0.63	0.14	2.04	0.18	0.22	0.23	0.06	0.47



Таблица 2. Окончание  
Table 2. Ending

Элемент	Месторождения																	
	Биккулловское, южный участок ( $n = 21$ )						Биккулловское, северный участок ( $n = 5$ )						Южно-Файзуллинское ( $n = 18$ )					
	$Me$	$x$	$\sigma$	$[C_i]_{ln}$	$[C_i/C_{Al}]_{ln}$		$Me$	$x$	$\sigma$	$[C_i]_{ln}$	$[C_i/C_{Al}]_{ln}$		$Me$	$x$	$\sigma$	$[C_i]_{ln}$	$[C_i/C_{Al}]_{ln}$	
Li	0.10	0.22	0.39	0.001	0.03	He опр.	He опр.	0.04	1.01	2.80	2.97	21.63	47.41	0.13	1.98			
Be	0.40	0.45	0.32	0.13	0.92	3.24	3.24	0.13	0.44	1.21	0.38	0.57	0.59	0.12	1.82			
Sc	He опр.	He опр.	He опр.			6.11	6.11		1.25	3.46	He опр.	He опр.						
V	28.50	33.80	14.70	0.20	1.50	178	175	64.10	1.25	3.46	20.40	26.50	20.50	0.15	2.24			
Cr	3.50	6.30	9.10	0.05	0.37	8.80	8.20	2.80	0.12	0.33	3.50	4.20	3.60	0.10	0.80			
Co	17.40	38.00	52.60	1.00	7.60	26.10	41.60	23.60	2.45	6.77	1.10	1.70	1.50	0.10	1.00			
Ni	43.90	60.20	51.80	0.80	5.90	201	202	49.90	3.67	10.16	30.5	30.5	10.6	0.55	8.51			
Cu	18.10	77.50	122	0.50	3.40	61.80	107	125	2.74	7.59	1.40	2.20	2.10	0.04	0.60			
Zn	41.50	54.6	44.50	0.60	4.60	49.50	46.20	6.40	0.69	1.91	He опр.	He опр.	4.42		24.65			
Ga	5.40	8.10	5.40	0.30	2.20	8.80	8.70	1.00	0.50	1.30	28.90	28.60	4.42	1.61				
Ge	3.80	4.70	2.70	2.60	18.70	4.30	4.20	0.60	2.80	7.80	He опр.	He опр.	206.0	32.60	501			
As	86.60	90.50	42.50	54.1	399	63.10	63.10	42.10	39.4	109.10	52.20	152.60	2.00	0.00	0.01			
Rb	5.10	5.70	2.20	0.10	0.30	9.00	9.14	1.16	0.08	0.23	0.04	0.76	2.00	0.02	0.38			
Sr	39.70	51.30	35.10	0.10	0.80	79.30	79.30	79.30	0.20	0.60	8.70	17.50	19.90	0.02	0.38			
Y	5.40	7.00	5.80	0.30	1.80	36.10	45.00	13.70	2.00	5.70	3.20	4.00	2.40	0.20	2.20			
Zr	10.90	15.90	12.70	0.10	0.50	38.40	46.50	16.70	0.30	0.80	3.50	4.60	3.70	0.02	0.30			
Nb	2.10	2.80	1.30	0.10	1.00	5.20	5.80	1.30	0.40	1.10	0.20	0.30	0.30	0.01	0.20			
Mo	2.60	5.00	8.70	1.60	12.00	4.30	4.90	2.90	3.10	8.50	He опр.	He опр.						
Sn	0.60	1.50	1.70	0.18	1.34	0.93	0.85	0.37	0.26	0.71	He опр.	He опр.						
Sb	0.60	1.70	2.50	3.00	22.20	0.40	0.40	0.10	1.90	5.30	0.90	3.00	1.96	0.02	0.29			
Cs	0.99	1.18	1.24	0.27	1.98	1.69	1.69	0.47	0.46	1.26	0.07	0.91	84.40	0.06	0.88			
Ba	814	1402	1368	1.43	10.55	478	627	471	1.10	3.04	32.50	63.80	0.15	0.03	0.46			
Hf	0.44	0.56	0.30	0.11	0.81	1.35	1.37	0.43	0.34	0.95	0.12	0.15	0.15					
Ta	0.60	0.90	1.00	0.40	3.00	0.10	0.20	0.30	0.20	0.40	He опр.	He опр.						
Tl	0.08	0.12	0.09	0.15	1.11	0.16	0.16	0.02	0.30	0.84	He опр.	He опр.						
Pb	4.50	5.90	5.40	0.30	2.00	95.50	95.20	16.10	5.60	15.50	2.60	3.40	3.00	0.20	2.40			
Th	0.20	0.40	0.30	0.02	0.13	1.30	1.59	0.59	0.14	0.40	0.13	0.27	0.34	0.01	0.18			
U	0.09	0.30	0.63	0.03	0.26	0.66	0.70	0.39	0.25	0.69	0.55	0.58	0.20	0.20	3.02			

Примечание. Анализы выполнены методом ИСП-МС. He опр. – концентрация элемента не определялась. Статистические характеристики:  $Me$  – медиана,  $x$  – среднее арифметическое,  $\sigma$  – стандартное отклонение,  $n$  – число анализов.  $[C_i]_{ln}$  – нормированные концентрации элементов:  $[C_i]_{ln} = Me^{обн}/C_i^{Upper\ crust}$ , а  $[C_i/C_{Al}]_{ln}$  – нормированные по алюминию концентрации элементов:  $[C_i/C_{Al}]_{ln} = [Me/Me_{Al}]^{обн}/[C_i/C_{Al}]^{Upper\ crust}$ , где  $C_i$  и  $C_{Al}$  – средние концентрации элементов и алюминия в верхней части континентальной земной коры (Upper Crust) по [Li, Schoonmaker, 2003],  $Me$  и  $Me_{Al}$  – медианы концентраций элементов и алюминия в марганцевых породах Южного Урала.

Note. Analyses were carried out by methods ICP-MS. He опр. – not define. Statistical characteristics:  $Me$  – median,  $x$  – average arithmetic,  $\sigma$  – standard deviation,  $n$  – number of analyses;  $[C_i]_{ln}$  – upper crust-normalized element concentration:  $[C_i]_{ln} = Me^{обн}/C_i^{Upper\ crust}$ ;  $[C_i/C_{Al}]_{ln}$  – normalized on aluminum concentration of elements:  $[C_i/C_{Al}]_{ln} = [Me/Me_{Al}]^{обн}/[C_i/C_{Al}]^{Upper\ crust}$ , where  $[C_i]^{Upper\ crust}$  are adopted from [Li, Schoonmaker, 2003],  $Me$  and  $Me_{Al}$  are median of concentration of elements and aluminum in manganese rocks of the Southern Urals.

Таблица 3. Средние содержания редкоземельных элементов в марганцевых породах из месторождений Южного Урала, г/т  
 Table 3. Average contents of the rare earth elements of manganese rocks of deposits of the Southern Urals, ppm

Элемент	Месторождения															
	Кызыл-Таш (n = 36)				Казган-Таш (n = 6)				Кожаяевское (n = 9)							
	Me	x	σ	[C] <sub>i</sub> <sub>n</sub>	[C] <sub>i</sub> <sub>n</sub>	[C] <sub>i</sub> <sub>n</sub>	[C] <sub>i</sub> <sub>n</sub>	Me	x	σ	[C] <sub>i</sub> <sub>n</sub>	[C] <sub>i</sub> <sub>n</sub>	Me	x	σ	[C] <sub>i</sub> <sub>n</sub>
La	5.85	6.12	4.49	0.20	2.39	1.86	2.97	2.90	0.06	0.93	2.52	4.19	3.81	0.08	0.62	
Ce	8.61	10.56	8.32	0.15	1.82	0.76	1.45	1.39	0.01	0.20	1.80	4.75	4.79	0.03	0.23	
Pr	1.32	1.57	1.15	0.20	2.46	0.43	0.70	0.63	0.07	0.98	0.56	1.16	1.09	0.08	0.63	
Nd	5.59	6.33	4.54	0.22	2.63	1.83	3.04	2.81	0.07	1.06	2.80	5.27	4.73	0.11	0.80	
Sm	1.44	1.83	1.88	0.32	3.95	0.56	0.80	0.59	0.12	1.89	0.81	1.21	0.96	0.18	1.33	
Eu	0.29	0.39	0.33	0.26	3.24	0.11	0.16	0.13	0.10	1.51	0.34	0.39	0.30	0.31	2.28	
Gd	1.40	1.67	1.21	0.36	4.38	0.61	0.89	0.70	0.16	2.35	1.23	1.42	1.04	0.32	2.33	
Tb	0.22	0.26	0.19	0.37	4.30	0.10	0.14	0.11	0.17	2.40	0.24	0.23	0.16	0.40	2.95	
Dy	1.30	1.54	1.13	0.37	4.51	0.64	0.88	0.69	0.18	2.74	1.27	1.38	0.94	0.36	2.68	
Ho	0.27	0.92	3.62	0.36	4.69	0.15	0.19	0.14	0.20	3.21	0.26	0.30	0.18	0.35	2.60	
Er	0.73	0.30	0.71	0.37	4.39	0.39	0.53	0.39	0.20	2.88	0.81	0.93	0.55	0.41	2.99	
Tm	0.10	0.13	0.10	0.31	3.91	0.06	0.08	0.06	0.19	2.88	0.10	0.13	0.08	0.31	2.31	
Yb	0.57	0.77	0.59	0.29	3.43	0.36	0.46	0.33	0.18	2.66	0.69	0.83	0.51	0.35	2.55	
Lu	0.09	0.11	0.08	0.28	3.52	0.10	0.10	0.05	0.31	4.81	0.08	0.12	0.08	0.25	1.85	
REE	27.55	31.87	22.78	0.20	2.43	8.04	12.36	10.84	0.06	0.86	13.73	22.23	18.46	0.10	0.71	
Ce/Ce*	0.85	0.83	0.22			0.20	0.24	0.10			0.36	0.41	0.12			
Eu/Eu*	0.81	0.93	0.43			0.71	0.70	0.05			1.28	1.26	0.10			
(La/Sm) <sub>n</sub>	0.57	0.61	0.17			0.50	0.51	0.08			0.55	0.50	0.18			
(Gd/Yb) <sub>n</sub>	1.09	1.11	0.34			0.95	0.96	0.10			0.77	0.80	0.25			
Элемент	Месторождения															
	Биккуловское, южный участок (n = 21)				Биккуловское, северный участок (n = 5)				Южно-Файзуллинское (n = 18)							
	Me	x	σ	[C] <sub>i</sub> <sub>n</sub>	[C] <sub>i</sub> <sub>n</sub>	Me	x	σ	[C] <sub>i</sub> <sub>n</sub>	[C] <sub>i</sub> <sub>n</sub>	Me	x	σ	[C] <sub>i</sub> <sub>n</sub>	[C] <sub>i</sub> <sub>n</sub>	
La	5.24	6.20	3.35	0.17	1.30	67.75	61.31	13.59	2.26	6.25	1.94	2.83	2.14	0.06	0.99	
Ce	8.25	8.22	5.41	0.14	1.06	43.07	46.67	13.12	0.74	2.05	1.85	3.29	0.34	0.03	0.49	
Pr	1.25	1.41	1.00	0.19	1.42	12.21	12.66	3.11	1.85	5.14	0.44	0.59	0.60	0.07	1.03	
Nd	4.52	5.62	4.06	0.17	1.30	52.27	51.84	12.16	2.01	5.56	1.94	2.57	2.38	0.07	1.15	
Sm	1.04	1.33	0.91	0.23	1.74	11.50	12.03	2.31	2.56	7.13	0.38	0.56	0.53	0.08	1.31	
Eu	0.25	0.32	0.24	0.23	1.70	2.75	2.89	0.48	2.50	6.94	0.10	0.18	0.17	0.09	1.40	
Gd	1.08	1.36	0.89	0.28	2.06	11.52	11.37	2.87	2.95	8.14	0.41	0.56	0.53	0.11	1.61	
Tb	0.14	0.20	0.15	0.23	1.67	1.66	1.84	0.35	2.77	7.33	0.07	0.08	0.08	0.12	1.72	
Dy	1.13	1.34	0.92	0.32	2.39	9.30	10.65	2.16	2.66	7.30	0.48	0.57	0.42	0.14	2.09	
Ho	0.26	0.30	0.21	0.35	2.75	1.79	2.10	0.47	2.42	7.03	0.09	0.11	0.08	0.12	1.96	
Er	0.79	0.89	0.57	0.40	2.89	5.26	5.95	1.45	2.63	7.15	0.28	0.36	0.21	0.14	2.11	
Tm	0.10	0.12	0.09	0.31	2.38	0.76	0.84	0.18	2.38	6.71	0.03	0.04	0.03	0.09	1.47	
Yb	0.70	0.78	0.52	0.35	2.56	5.19	5.48	1.38	2.60	7.05	0.26	0.31	0.17	0.13	1.96	
Lu	0.11	0.12	0.08	0.34	2.62	0.81	0.88	0.18	2.53	7.16	0.04	0.22	0.05	0.13	1.96	

Таблица 3. Окончание  
Table 3. Ending

Элемент	Месторождения														
	Биккуловское, южный участок (n = 21)				Биккуловское, северный участок (n = 5)				Южно-Файзуллинское (n = 18)						
	Me	x	σ	[C] <sub>i,n</sub>	[C] <sub>i,n</sub>	[C] <sub>i,n</sub>	σ	x	Me	[C] <sub>i,n</sub>	σ	x	Me	[C] <sub>i,n</sub>	[C] <sub>i,n</sub>
REE	23.53	28.20	17.15	0.18	1.33	222.19	226.54	45.19	1.62	4.48	8.86	12.08	8.86	11.14	0.06
Ce/Ce*	0.76	0.69	0.30			0.39	0.41	0.10			0.45	0.45	0.45	0.24	
Eu/Eu*	0.88	0.96	0.31			0.91	0.95	0.10			0.97	1.20	0.97	0.54	
(La/Sm) <sub>n</sub>	0.72	0.79	0.36			0.68	0.77	0.17			0.97	0.90	0.97	0.43	
(Gd/Yb) <sub>n</sub>	0.87	0.92	0.25			1.03	1.06	0.06			0.75	0.80	0.75	0.36	

Примечание. Анализы выполнены методом ИСП-МС. Статистические характеристики: Me – медиана, x – среднее арифметическое, σ – стандартное отклонение, n – число анализов. [C]<sub>i,n</sub> – нормированные концентрации элементов: [C]<sub>i,n</sub> = Me<sup>обн</sup>/C<sub>i</sub><sup>Upper crust</sup>, а [C]<sub>i,n</sub> = [C]<sub>i,n</sub> / [C]<sub>Al,n</sub> = [Me/Me<sub>Al</sub>]<sup>обн</sup> / [C/<sub>Al</sub>]<sup>Upper crust</sup>, где C<sub>i</sub> и C<sub>Al</sub> – средние концентрации элементов и алюминия в верхней части континентальной земной коры (Upper Crust) по [Li, Schoonmaker, 2003], Me и Me<sub>Al</sub> – медианы концентраций элементов и алюминия в марганцевых породах Южного Урала. REE – суммарное содержание редкоземельных элементов. Ce/Ce\* и Eu/Eu\* – цериевая и европиевая аномалии соответственно, рассчитаны по формулам Ce/Ce\* = Ce/Ce<sup>Upper crust</sup> / 0.5(La/La<sup>Upper crust</sup> + Nd/Nd<sup>Upper crust</sup>) и Eu/Eu\* = Eu/Eu<sup>Upper crust</sup> / 0.5(Sm/Sm<sup>Upper crust</sup> + Gd/Gd<sup>Upper crust</sup>).

Note. Analyses were carried out by methods ICP-MS. Statistical characteristics: Me – median, x – average arithmetic, σ – standard deviation, n – number of analyses; [C]<sub>i,n</sub> – upper crust-normalized element concentration: [C]<sub>i,n</sub> = Me<sup>obn</sup>/C<sub>i</sub><sup>Upper crust</sup>, [C]<sub>i,n</sub> = [C]<sub>i,n</sub> / [C]<sub>Al,n</sub> = [Me/Me<sub>Al</sub>]<sup>obn</sup> / [C/<sub>Al</sub>]<sup>Upper crust</sup>, where [C]<sub>i,n</sub><sup>Upper crust</sup> are adopted from [Li, Schoonmaker, 2003]. Me and Me<sub>Al</sub> are median of concentration of elements and aluminum in manganese rocks of the Southern Urals. REE – total content of rare-earth elements. Ce/Ce\* and Eu/Eu\* – cerium and europium anomalies respectively, are calculated by formulas Ce/Ce\* = Ce/Ce<sup>Upper crust</sup> / 0.5(La/La<sup>Upper crust</sup> + Nd/Nd<sup>Upper crust</sup>) and Eu/Eu\* = Eu/Eu<sup>Upper crust</sup> / 0.5(Sm/Sm<sup>Upper crust</sup> + Gd/Gd<sup>Upper crust</sup>).

соответственно. Кроме того, смена в геологическом разрезе месторождений джасперитов марганцевыми породами закономерно сопровождается возрастанием величины отношения Mn/Fe. В джасперитах накапливается практически исключительно железо (Mn/Fe = 0.01–0.40). В марганцевых породах величина Mn/Fe варьирует от 0.7 до 127.0, но чаще всего встречаются значения от 3.0 до 17.0.

Отмеченные особенности вполне закономерны и хорошо интерпретируются в рамках гидротермально-осадочной модели. Согласно данной модели, рудные элементы накапливаются на разном расстоянии от гидротермального источника: железо и кремний – вблизи его устья, а марганец – на некотором удалении. Оседая, тонкодисперсные минералы марганца неизбежно частично смешиваются с нижележащими железистыми осадками. Кроме того, с увеличением расстояния от источника вклад “фонового” обломочного материала в состав металлоносных осадков постепенно становится все более заметным. Таким образом, в идеализированном виде геохимическая зональность отложений в направлении от центра гидротермального поля к периферии имеет вид: Fe + Si → Fe + Mn + Si → Fe + Mn + (Al + Ti) + Si → Mn + (Al + Ti) + Si → (Al + Ti) + Si. Эта схема вполне адекватно согласуется с реально установленной на месторождениях вертикальной и (или) латеральной последовательностью пород и изменением их химического состава. Аналогичные закономерности выявлены на многих месторождениях марганца в других регионах [Bonatti et al., 1976; Crerar et al., 1982; Рой, 1986], а также гидротермальных полях современного океана [Лисицын, 1993; Bogdanov et al., 1997].

### Редкие элементы

В марганцевых породах Южного Урала средние концентрации большинства редких элементов ниже их средних содержаний в верхней части континентальной земной коры (Upper crust). Исключение составляют только германий, мышьяк, молибден и сурьма, концентрации которых превышают средние для земной коры значения в 2.80, 39.4, 2.90 и 3.50 раз соответственно. Кроме того, породы северного участка Биккуловского месторождения, помимо перечисленных элементов, обогащены ванадием, кобальтом, никелем, медью, иттрием и свинцом.

Таким образом, резкого обогащения марганцевых отложений Южного Урала большим набором редких элементов не установлено. Одна из причин этого, по-видимому, заключается в том, что металлоносная (железомарганцевая) составляющая исходных осадков была существенно разбавлена фоновым обломочным и биогенным материалом, а также поставляемым гидротермами кремнеземом. В результате концентрации индикаторных элемен-

**Таблица 4.** Средние концентрации элементов в верхней части континентальной земной коры и марганцевых породах Южного Урала

**Table 4.** Average contents of elements in Upper crust and in manganese rocks of the Southern Urals

Элемент	Земная кора*	Марганцевые породы (n = 6)**					
		Me	x	σ	[C] <sub>n</sub>	[C/C <sub>Al</sub> ] <sub>n</sub>	
%							
Si	30.00	16.50	16.57	1.48	0.55	5.07	
Ti	0.33	0.02	0.04	0.04	0.06	0.56	
Al	7.83	0.85	1.10	0.88	0.11	1.00	
Fe	4.17	5.18	5.80	4.60	1.24	11.44	
Mn	0.077	27.67	25.78	8.59	359.00	3310.00	
Mg	1.64	0.63	0.57	0.39	0.38	3.54	
Ca	3.15	8.48	6.86	3.13	2.69	24.80	
Na	2.54	0.10	0.12	0.10	0.04	0.36	
K	2.56	0.07	0.07	0.06	0.03	0.25	
P	0.086	0.03	0.05	0.03	0.35	3.21	
ppm							
Li	23.00	2.50	2.50	2.00	0.11	1.00	
Be	3.20	0.40	0.95	1.28	0.13	1.15	
Sc	13.00	1.20	2.77	2.90	0.09	0.85	
V	140.00	23.20	46.60	63.20	0.17	1.53	
Cr	69.00	5.90	7.30	5.10	0.09	0.79	
Co	17.00	7.70	13.30	14.90	0.45	4.17	
Ni	55.00	37.20	58.90	72.20	0.68	6.23	
Cu	39.00	6.50	23.90	41.10	0.17	1.54	
Zn	67.00	41.50	44.10	27.60	0.62	5.71	
Ga	18.00	5.70	10.60	10.40	0.32	2.92	
Ge	1.50	4.20	6.00	4.70	2.80	25.79	
As	1.60	63.10	252.20	432.90	39.44	363.30	
Rb	110.00	3.80	3.60	3.40	0.03	0.32	
Sr	350.00	59.50	76.80	62.90	0.17	1.57	
Y	22.00	6.10	12.10	16.30	0.28	2.55	
Zr	170.00	7.80	12.80	16.90	0.05	0.42	
Nb	15.00	0.97	1.65	2.39	0.06	0.60	
Mo	1.60	4.60	3.50	2.00	2.88	26.48	
Sn	3.30	0.59	0.70	0.44	0.18	1.65	
Sb	0.20	0.70	1.20	1.20	3.50	32.29	
Cs	3.70	0.80	0.73	0.62	0.22	1.99	
Ba	570.00	539.00	753.00	938.00	0.95	8.71	
La	30.00	3.88	14.19	26.29	0.13	1.19	
Ce	58.00	5.05	10.72	16.21	0.09	0.80	
Pr	6.60	0.91	2.70	4.68	0.14	1.27	
Nd	26.00	3.66	11.49	20.03	0.14	1.30	
Sm	4.50	0.93	2.62	4.37	0.21	1.90	
Eu	1.10	0.27	0.64	1.04	0.25	2.26	
Gd	3.90	1.16	2.70	4.33	0.30	2.74	
Tb	0.60	0.18	0.41	0.62	0.30	2.76	
Dy	3.50	1.20	2.35	3.42	0.34	3.16	
Ho	0.74	0.26	0.47	0.65	0.35	3.24	
Er	2.00	0.76	1.37	1.92	0.38	3.50	
Tm	0.32	0.10	0.19	0.28	0.31	2.88	
Yb	2.00	0.63	1.30	1.91	0.32	2.90	
Lu	0.32	0.10	0.21	0.30	0.31	2.88	
Hf	4.00	0.29	0.44	0.48	0.07	0.67	
Ta	1.50	0.24	0.23	0.21	0.16	1.47	
Tl	0.53	0.11	0.09	0.06	0.21	1.91	
Pb	17.00	3.16	18.12	37.79	0.19	1.71	
Th	11.00	0.23	0.52	0.59	0.02	0.19	
U	2.80	0.38	0.38	0.23	0.14	1.25	

Примечание. \*Средние концентрации элементов в верхней части земной коры (Upper crust) приведены по [Li, Schoonmaker, 2003]. \*\*Усредненные данные для пяти изученных месторождений. Статистические характеристики: Me – медиана, x – среднее арифметическое, σ – стандартное отклонение, n – число анализов. [C]<sub>n</sub> – нормированные концентрации элементов: [C]<sub>n</sub> = Me<sup>обп</sup>/C<sub>i</sub><sup>Upper crust</sup>, а [C/C<sub>Al</sub>]<sub>n</sub> – нормированные по алюминию концентрации элементов: [C/C<sub>Al</sub>]<sub>n</sub> = [Me/Me<sub>Al</sub>]<sup>обп</sup>/[C/C<sub>Al</sub>]<sup>Upper crust</sup>, где C<sub>i</sub> и C<sub>Al</sub> – средние концентрации элементов и алюминия в верхней части континентальной земной коры (Upper Crust) по [Li, Schoonmaker, 2003], Me и Me<sub>Al</sub> – медианы концентраций элементов и алюминия в марганцевых породах Южного Урала.

Note. \*Average concentration of elements in Upper crust by [Li, Schoonmaker, 2003]. \*\*Average data for five studied deposits. Statistical characteristics: Me – median, x – average arithmetic, σ – standard deviation, n – number of analyses; [C]<sub>n</sub> – upper crust-normalized element concentration: [C]<sub>n</sub> = Me<sup>obp</sup>/C<sub>i</sub><sup>Upper crust</sup>, [C/C<sub>Al</sub>]<sub>n</sub> – normalized on aluminum concentration of elements: [C/C<sub>Al</sub>]<sub>n</sub> = [Me/Me<sub>Al</sub>]<sup>obp</sup>/[C/C<sub>Al</sub>]<sup>Upper crust</sup>, where [C]<sub>n</sub><sup>Upper crust</sup> are adopted from [Li, Schoonmaker, 2003], Me and Me<sub>Al</sub> are median of concentration of elements and aluminum in manganese rocks of the Southern Urals.



тов в породах снижаются, и прямое сравнение их со средними для земной коры значениями становится неэффективным.

В данном случае корректнее сопоставлять не прямые концентрации элементов, а нормированные по алюминию  $[C_i/C_{Al}]_n = [C_i/C_{Al}]^{обр}/[C_i/C_{Al}]^{Upper crust}$ . Если допустить, что источником алюминия в осадках был только обломочный (вулканомиктовый, терригенный и т. п.) материал, то таким путем можно оценить степень обогащения марганценосных отложений теми или иными элементами относительно фонового обломочного вещества [Li, Schoonmaker, 2003]. Если  $[C_i/C_{Al}]_n \approx 1$ , то концентрации данного элемента сопоставимы с его содержанием в литогенной части осадка, а если  $[C_i/C_{Al}]_n \leq 1$ , то они ниже этого уровня (“дефицитные” элементы). В обоих вариантах присутствует в осадке обломочного материала обеспечивает наблюдаемые концентрации соответствующего элемента. Эти элементы в дальнейшем рассматриваются как “литогенные”. Если  $[C_i/C_{Al}]_n > 1$ , то концентрации данного элемента избыточны относительно его содержания в литогенной составляющей осадка. Эти элементы относятся к “избыточным”. Природа избыточных концентраций может быть разной, и в каждом случае требует специального рассмотрения. Дополнительными источниками избыточных элементов могли служить специфический по составу обломочный или хемогенный материал (например, железистый), морская вода (гидрогенная сорбция элементов), биогенное вещество (карбонатное, кремнистое, фосфатное, углеродистое), диагенетические поровые воды и гидротермальные растворы.

Для марганцевых пород Южного Урала нормирование концентраций элементов по алюминию выявляются вполне определенные закономерности (см. табл. 4, рис. 4). Средние концентрации Li, Be, Sc, Cr, Rb, Zr, Nb, Hf и Th сопоставимы с их содержаниями в литогенном веществе осадка или даже ниже этого уровня. Очевидно, что именно обломочный материал являлся главным поставщиком перечисленных элементов в металлоносные отложения. В то же время явно избыточные концентрации типичны для Co, Ni, Ge, As, Mo и Sb. В островных системах современного океана основным источником этих элементов в марганценосных отложениях являются гидротермальные растворы [Батулин, 2000; Hein et al., 2008a; Josso et al., 2017]. С учетом этого факта, а также геологических условий локализации изученных месторождений мы полагаем, что и для марганценосных отложений Южного Урала гидротермы были главным поставщиком Co, Ni, Ge, As, Mo и Sb. Для остальных редких элементов ситуация менее определенная, они могли поступать в осадок разными путями. С учетом характера дисперсий и небольших средних значений  $[C_i/C_{Al}]_n$  литогенный источник статистически более вероятен для V, Sr, Y, Sn, Cs, Ta, Tl, Pb и U,

а избыточные концентрации чаще отмечаются для Cu, Zn, Ga и Ba.

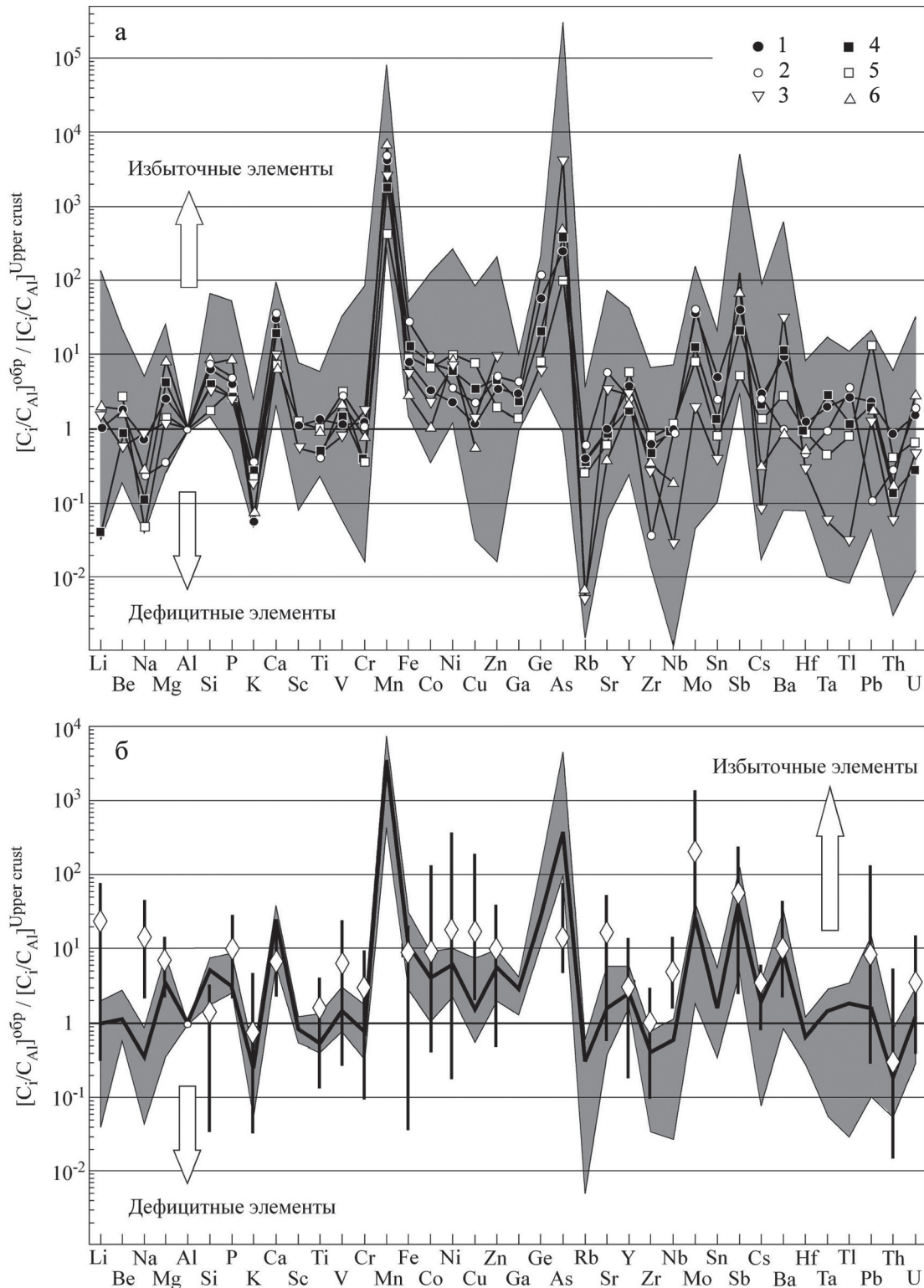
Набор “избыточных” элементов, а также степень превышения их концентраций над уровнем литогенной компоненты осадка индивидуальны для каждого из изученных месторождений. Тем не менее конфигурация усредненного геохимического спектра (см. рис. 4б) близка к аналогичным данным для гидротермальных железомарганцевых отложений Тихого океана [Батулин, 2000; Maunard, 2003; Hein et al., 2008a; Josso et al., 2017]. Вместе с тем от гидрогенных корок и конкреций современного океана изученные нами марганцевые породы отличаются на порядок более низкими содержаниями P, Co, Ni, Y, Mo и Pb.

### Редкоземельные элементы

Для марганцевых пород Южного Урала типичны низкие содержания редкоземельных элементов (см. табл. 3). В проанализированных образцах даже максимальные содержания РЗЭ не превышают соответствующих значений для верхней части континентальной земной коры, а средние величины примерно в 10 раз ниже этого уровня (рис. 5). Исключение составляют только породы северного участка Биккуловского месторождения. Содержания РЗЭ в них на порядок выше, чем во всех других изученных породах, и почти в 2 раза выше средних для земной коры. В спектрах РЗЭ, как правило, хорошо выражена отрицательная цериевая аномалия, в среднем  $Ce/Ce^* = 0.20-0.85$ , и менее явно – отрицательная европиевая, в среднем  $Eu/Eu^* = 0.71-0.97$ . Реже фиксируется положительное значение  $Eu/Eu^* = 1.28$  (Кожаевское месторождение). В составе РЗЭ наблюдается небольшой дефицит легких лантаноидов:  $(La/Sm)_n = 0.50-0.97$  и  $(Gd/Yb)_n = 0.75-1.09$ .

Таким образом, в целом изученным породам присущи низкие содержания РЗЭ, наличие отрицательной цериевой аномалии и незначительное преобладание тяжелых лантаноидов над легкими. Максимально полно эти особенности выражены в спектрах РЗЭ пород из месторождений Казган-Таш, Кожаевское и Южно-Файзулинское. Хорошо проявлены они в спектре РЗЭ, рассчитанном по средним содержаниям лантаноидов в породах всех месторождений Южного Урала. Именно такой тип спектров РЗЭ является индикаторным гидротермальных железомарганцевых отложений вулканически активных областей современного океана [Maunard, 2003; Дубинин, 2006; Аникеева и др., 2008; Vau et al., 2014]. Кроме того, в гидротермальных осадках иногда отмечается положительная европиевая аномалия, которая установлена и в некоторых проанализированных нами образцах.

Распределение РЗЭ в железомарганцевых скоплениях другого генезиса (гидрогенного и диаге-

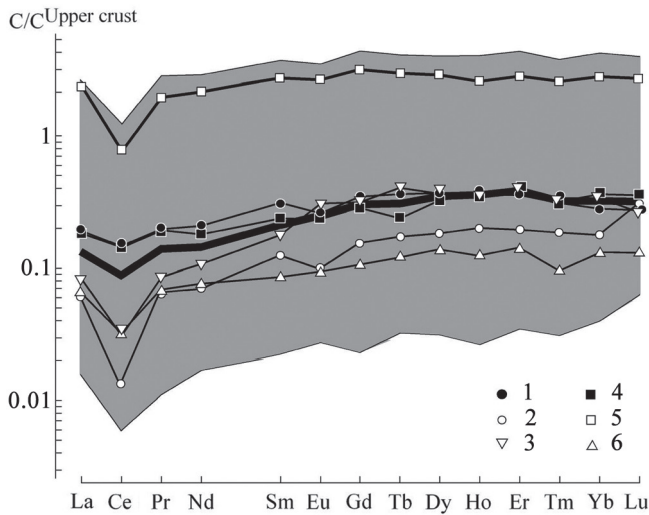


**Рис. 4.** Нормированные по алюминию концентрации элементов в марганцевых породах Южного Урала: а – данные для отдельных месторождений, б – сопоставление усредненных данных по пяти изученным месторождениям с данными для гидротермальных железо-марганцевых корок Тихого океана.

1–6 – месторождения: 1 – Кызыл-Таш, 2 – Казган-Таш, 3 – Кожаяевское, 4, 5 – Биккуловское: 4 – южный участок, 5 – северный участок, 6 – Южно-Файзулинское. Ломаными линиями показаны соотношения средних концентраций элементов, серыми полями – разбросы содержаний элементов. Данные для гидротермальных корок Тихого океана рассчитаны по материалам работ [Батурин, 2000; Maupard, 2003]: ромбами отмечены средние значения, вертикальными линиями – разброс значений.

**Fig. 4.** Al-normalized concentrations of elements in manganese rocks of the Southern Urals: a – data for concrete deposits, b – comparison of average data on five studied deposits to data for hydrothermal ferromanganese crusts of the Pacific Ocean.

1–6 – deposits: 1 – Kyzyl-Tash, 2 – Kazgan-Tash, 3 – Kozhaevo, 4, 5 – Bikkulovo: 4 – southern part, 5 – northern part, 6 – South-Fayzul. Broken lines – average values, gray field – variations. Data for hydrothermal crusts of the Pacific Ocean are calculated on materials of papers [Baturin, 2000; Maynard, 2003]; rhombuses – average values, vertical lines – variations.



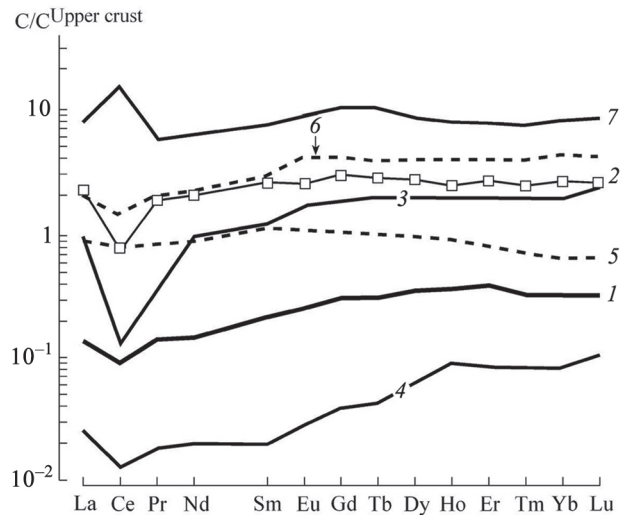
**Рис. 5.** Нормированные по средним концентрациям для верхней части континентальной земной коры (Upper crust) концентрации редкоземельных элементов в марганцевых породах Южного Урала.

1–6 – месторождения: 1 – Кызыл-Таш; 2 – Казган-Таш; 3 – Кожаяевское; 4, 5 – Биккуловское (4 – южный участок, 5 – северный участок); 6 – Южно-Файзулинское. Ломаными линиями показаны соотношения средних концентраций элементов, серыми полями – разбросы содержания элементов. Жирной линией показаны усредненные данные для пяти изученных месторождений.

**Fig. 5.** Upper crust-normalized REE concentrations in manganese rocks of the Southern Urals.

1–6 – deposits: 1 – Kyzyl-Tash; 2 – Kazgan-Tash; 3 – Kozhaevo; 4, 5 – Bikkulovo (4 – southern part, 5 – northern part); 6 – South-Fayzul. Broken lines – average values, gray field – variations. The fat line has shown average value for five studied deposits.

нетического) имеют принципиально иной характер (рис. 6). Гидрогенные конкреции или корки выделяются высокими концентрациями РЗЭ и положительной цериевой аномалией. В диагенетических скоплениях содержания лантаноидов сопоставимы со средними для земной коры значениями или немного выше этого уровня, а в спектрах РЗЭ здесь обычно отсутствует или слабо проявлена отрицательная цериевая аномалия. По содержанию РЗЭ с диагенетическими отложениями сопоставимы породы северного участка Биккуловского месторождения. Однако более значительная цериевая аномалия отмечается в диагенетических корках и кон-



**Рис. 6.** Нормированные по средним концентрациям для верхней части континентальной земной коры (Upper crust) концентрации РЗЭ в марганцевых породах Южного Урала (1, 2), гидротермальных (3, 4), диагенетических (5, 6) и гидрогенных (7) железомарганцевых корках современного океана.

1, 2 – месторождения Южного Урала: 1 – усредненные данные для пяти изученных месторождений, 2 – данные для пород северного участка Биккуловского месторождения; 3, 4 – гидротермальные железомарганцевые корки [Дубинин, 2006]: 3 – корка Галапагосского центра спрединга, Тихий океан; 4 – корка гидротермального поля ТАГ, Атлантический океан; 5, 6 – диагенетические конкреции: 5 – шельфа Баренцева моря [Дубинин, 2006]; 6 – усредненный (типичный) спектр [Bau et al., 2017]; 7 – средний состав гидрогенных железомарганцевых корок Тихого океана [Дубинин, 2006].

**Fig. 6.** Upper crust-normalized REE concentrations in in manganese rocks of the Southern Urals (1, 2), hydrothermal (3, 4), diagenetic (5, 6) and hydrogenic (7) ferromanganese crusts of the modern ocean.

1, 2 – deposits of the Southern Urals: 1 – average value for five studied deposits, 2 – value for northern part of Bikkulovo; 3, 4 – hydrothermal ferromanganese crusts [Dubinin, 2006]; 3 – crust of Galápagos center of spreading, Pacific Ocean; 4 – crust of the hydrothermal TAG field, Atlantic Ocean; 5, 6 – diagenetic concretions: 5 – shelf of the Barents Sea [Dubinin, 2006]; 6 – average value [Bau et al., 2017]; 7 – average composition of hydrogen ferromanganese crusts of the Pacific Ocean [Dubinin, 2006].

крециях. Профиль спектра РЗЭ в северобиккуловских породах ближе соответствуют гидротермальным отложениям.



Соотношения РЗЭ в марганцевых отложениях различного генезиса наглядно отражены на диаграмме М. Бо с соавторами [Bau et al., 2014] (рис. 7). На ней большинство фигуративных точек марганцевых пород Южного Урала находится в поле гидротермальных отложений. Правая часть этого поля отчасти перекрывается полем диагенетических отложений. Сюда попадает 15 из 95 точек, т. е. около 16% от общего числа анализов. Для этих пород не исключено перераспределение РЗЭ в ходе диагенеза металлоносных осадков. Влияние этих процессов, возможно, также проявлено в породах, в которых отсутствует или слабо выражена цериевая аномалия ( $Ce/Ce^* \approx 1$ ). Такие породы чаще всего встречаются на месторождениях Кызыл-Таш и Биккуловское (южный участок). Особое место занимают точки пород северного участка Биккуловского месторождения. Большая их часть не попадает в поля “стандартных” гидротермальных или диагенетических отложений. От первых они отличаются высокими концентрациями Nd, от вторых – низкими значениями  $Ce/Ce^*$ . Вместе с тем такой состав РЗЭ не является уникальным. Например, близкие соотношения РЗЭ установлены в марган-

цевых оксидах, захороненных в осадках центральной части Тихого океана [Usui et al., 1997; Bay et al., 2014]. Предполагается, что они образуются путем осаждения из низкотемпературных растворов, циркулирующих в толще осадка.

Концентрации РЗЭ в марганцевых породах Южного Урала положительно коррелируются с концентрациями элементов-индикаторов литогенного вещества (Al, Ti, Zr, Nb, Hf, Th). Кроме того, концентрации РЗЭ обычно увеличиваются с возрастанием содержания железа (а также Ni, V и Cr) и фосфора, что в общем характерно для морских осадков.

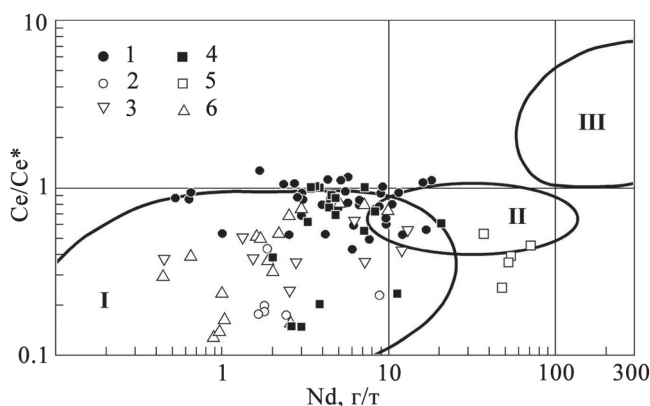
### ОБОБЩЕНИЕ И ГЕНЕТИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изученные месторождения относятся к объектам гидротермально-осадочного типа, при формировании которых гидрогенные и диагенетические процессы имели подчиненное значение. Об этом свидетельствует совокупность полученных данных.

В пределах Магнитогорского палеовулканического пояса нет разновозрастных с изученными объектами осадочных толщ достаточной мощности, чтобы продуцировать большие объемы насыщенных марганцем поровых растворов. Поэтому диагенетическая модель генезиса марганцевосных залежей в данном случае не применима. Мощность пластов марганцевых пород составляет в среднем 1–3 м. Крайне маловероятно, что тела такого размера образовались в результате гидрогенных процессов, скорость накопления вещества при которых оценивается цифрами порядка первых миллиметров за 1 млн лет [Рой, 1986]. Диагенетической и гидрогенной моделям противоречат также геохимические особенности марганцевых руд, прежде всего закономерности распределений в них РЗЭ.

Среди аргументов в пользу гидротермальной поставки рудного вещества отметим наиболее важные [Херасков, 1951; Гаврилов, 1972; Калинин, 1978; Жуков, 2000, 2005; Брусницын, Жуков, 2010; Brusnitsyn, Zhukov, 2012; Брусницын, 2013].

Месторождения приурочены к вулканогенным формациям, сформировавшимся в обстановке активного морского бассейна в периоды затухания магматической деятельности. Как известно, данные фазы эволюции субмаринных вулканогенных комплексов сопровождаются развитием высоко- и низкотемпературных гидротермальных систем. Первые продуцируют сульфидные залежи, обогащенные медью, свинцом, цинком и золотом, а вторые – оксидные отложения железа, марганца, а также барита и некоторые другие. В региональном масштабе колчеданные и марганцевые залежи часто приурочены к одним и тем же структурам. Так, в пределах Магнитогорского пояса марганцевоносными являются отложения, залегающие стратиграфиче-



**Рис. 7.** Соотношение концентраций неодима и величины цериевой аномалии в марганцевых отложениях различных генетических типов.

I–III – поля составов железомарганцевых отложений разных генетических типов по [Bau et al., 2014]: I – гидротермального, II – диагенетического, III – гидрогенного; 1–6 – марганцевые месторождения Южного Урала: 1 – Кызыл-Таш; 2 – Казган-Таш; 3 – Кожаевское; 4, 5 – Биккуловское (4 – южный участок, 5 – северный участок); 6 – Южно-Файзулинское.

**Fig. 7.** Relationship of Nd concentrations and Ce anomaly in manganese deposits of various genetic types.

I–III – Composition fields of ferromanganese rocks of different genetic types, according to [Bau et al., 2014]: I – hydrothermal, II – diagenetic, III – hydrogenic. 1–6 – manganese deposits of the South Urals: 1 – Kyzyl-Tash; 2 – Kazgan-Tash; 3 – Kozhaevo; 4, 5 – Bikkulovo (4 – southern part, 5 – northern part); 6 – South-Fayzul.



ски выше вулканогенных толщ, вмещающих колчеданные месторождения [Зайков, 2006]. Кроме того, здесь известны также примеры (Учалинское месторождение), когда скопления сульфидных и марганцевых пород локализованы в разновозрастных отложениях [Пирожок и др., 2000]. Современными аналогами девонских вулканогенных структур Южного Урала могут служить некоторые островодужные системы западной части Тихого океана, в которых широко развиты гидротермальные сульфидные и марганценозные отложения, например островодужные системы Мариинская, Идзу-Бонинская, Тонга-Кермадек и др. [Bogdanov et al., 1997; Богданов и др., 2006; Hein et al., 2008a].

Марганцевые породы тесно ассоциируют с железокремнистыми отложениями. Совместно они формируют стратиформные залежи холмообразной, линзовидной или пластовой формы. Такие залежи компактны, имеют небольшие размеры и при этом резко отличаются по составу и строению от вмещающих вулканогенно-осадочных толщ. В строении металлоносных пачек хорошо выражена зональность: их ядро сложено железокремнистыми породами, а внешние зоны – марганцевыми. Причем среди железокремнистых пород выделяются своеобразные разновидности (джаспериты), являющиеся литифицированными аналогами низкотемпературных отложений современных гидротермальных источников. Марганцевые породы сохраняют типичные для осадочных образований текстуры, в том числе реликтово-органогенные с многочисленными скелетами морской микрофауны (деформированные панцири радиолярий и др.). В джасперитах Южно-Файзулинского и Уразовского месторождений обнаружены хорошо сохранившиеся реликты пригидротермальной макрофауны со следами прижизненного бактериального обрастания, что типично для современных гидротермальных систем [Жуков и др., 1998].

Отмеченные признаки указывают на накопление марганцевоносных отложений на поверхности морского дна в зонах разгрузки гидротермальных растворов. Модели гидротермально-осадочного марганцевого рудообразования развиваются многими исследователями [Херасков, 1951; Гаврилов, 1972; Bonatti et al., 1976; Crerar et al., 1982; Рой, 1986; Flohr, 1992; Huebner et al., 1992; Лисицын, 1993; Старикова и др., 2004; Hein et al., 2008a; Брусницын, Жуков, 2010; Брусницын, 2013; и др.]. Предполагается, что гидротермальные растворы имели термоконвекционную (рециклинговую) природу, выщелачивали марганец, железо, кремний и некоторые другие элементы из пород океанической коры и выносили их на поверхность дна. Здесь, в области смешения низкотемпературных ( $T \leq 100^\circ\text{C}$ ) гидротерм с морской водой, вследствие резкого изменения физико-химических условий, создавался узлолокализованный геохимический барьер, на ко-

тором осаждалось рудное вещество. При этом отчетливо проявлялась дифференциация элементов: большая часть кремнезема и железа отлагалась непосредственно близ устья разгрузки гидротерм, давая начало железокремнистым илам (протоджасперитам), а марганец как более подвижный элемент – на небольшом удалении от него, где металлоносный раствор был максимально разбавлен морской водой. Медленное поступление раствора при отсутствии сильных течений способствовало наиболее полному разделению железа и марганца, в результате чего на относительно небольшом пространстве формировались осадки с резко различающимися значениями Mn/Fe.

Геохимия марганцевых пород Южного Урала в целом хорошо согласуется с этой моделью. Пропорции индикаторных петрогенных элементов (Ti, Al, Fe и Mn) в железокремнистых и марганцевых породах сопоставимы с аналогичными величинами в современных металло- и рудоносных осадках, образующихся с участием гидротермального вещества. Наблюдаемое на месторождениях зональное распределение Fe, Mn и Al отражает, во-первых, различную подвижность железа и марганца в обстановке смешения гидротерм с морской водой, во-вторых, закономерное обогащение периферийных участков палеогидротермальных полей литогенным (обломочным) материалом.

Среди редких элементов наиболее определенно интерпретируются данные по редкоземельным элементам. Конфигурация спектров РЗЭ в изученных породах соответствует железомарганцевым отложениям гидротермального генезиса. Предполагается, что образующаяся при разгрузке гидротерм взвесь тонкодисперсных оксидов железа и марганца активно сорбирует РЗЭ из окружающих придонных вод и за счет этого наследует свойственный окисленной морской воде профиль распределения РЗЭ, главная черта которого – дефицит церия и легких РЗЭ [Дубинин, 2006; Bau et al., 2014]. Эти же соотношения РЗЭ сохраняются и в осадках, аккумулирующих гидротермальное вещество, а при их быстром захоронении наследуются и в литифицированных отложениях. Вместе с тем не исключено также, что в процессе диагенеза происходило частичное перераспределение РЗЭ. Оно выражалось в небольших величинах цериевой аномалии в породах некоторых месторождений. Такая ситуация отмечается для месторождений Кызыл-Таш и Биккуловское (южный участок). Тем не менее и здесь соотношение концентраций РЗЭ в большинстве образцов лучше согласуется именно с гидротермально-осадочным механизмом накопления марганцевоносных отложений, а не с диагенетическим.

Обращают на себя внимание необычно высокие для Южного Урала концентрации РЗЭ в марганцевых породах северного участка Биккуловского ме-

сторождения. Вероятнее всего, это обусловлено соотношением марганца и железа (величиной Mn/Fe) в металлоносных отложениях. Как известно, РЗЭ накапливаются преимущественно в железистой составляющей осадка и менее интенсивно – в марганцевой. Породы северного участка Биккуловского месторождения обогащены железом, концентрации которого сопоставимы с концентрациями марганца или даже немного выше. Среднее значение Mn/Fe = 0.83, здесь оно в 3 и более раз ниже аналогичных показателей для всех остальных месторождений Южного Урала. Отсюда и резкое возрастание концентрации РЗЭ в северобиккуловских породах. При этом профиль спектра РЗЭ соответствует гидротермальным осадкам.

По сравнению с показателями РЗЭ индикаторное значение других редких элементов проявлено менее отчетливо. Химический состав металлоносных отложений контролируется большим количеством независимых факторов: температурой растворов, составом взаимодействующих с ними пород, физико-химическими условиями разгрузки гидротерм, особенностями фоновой седиментации и др. На конечный состав осадков влияют также гидротермальные процессы (сорбция элементов из морской воды) и перераспределение вещества в ходе диагенеза. Средние концентрации As, Ba, Cd, Co, Cu, Mo, Ni, Pb, Sb, W и Zn в гидротермальных железомарганцевых корках и конкрециях современного океана в 3–100 раз превышают их средние содержания в верхней части континентальной земной коры [Батурин, 2000; Maunard, 2003]. Однако эта закономерность носит статистический характер и справедлива для большого объема выборки, характеризующего крупные структуры и территории, например, островодужные системы или срединно-океанические хребты. Реальные дисперсии концентраций редких элементов очень велики. Разница между минимальными и максимальными значениями составляет до трех порядков. В результате далеко не во всех случаях наблюдается обогащение металлоносных отложений редкими элементами, и даже в пределах активных гидротермальных полей марганцевые корки нередко характеризуются рядовыми их концентрациями.

Сходные особенности наблюдаются и в марганцевоносных отложениях складчатых областей континентов. Здесь отмечаются большие дисперсии концентраций редких элементов, а их средние содержания индивидуальны для каждого объекта. При этом даже в тех случаях, когда по геологической позиции и строению продуктивных отложений генезис месторождений уверенно интерпретируется как гидротермально-осадочный, марганцевые породы могут быть как обогащены, так и бедны редкими элементами. Примерами первого варианта служат Дурновское месторождение в Восточном Салаире [Брусницын, Стрекопытов, 2010],

месторождение Сьюгруван (Sjogruvan) в Швеции [Holtstam, Mansfeld, 2001], месторождение Кунимияма (Kunimiyama) на острове Сикоку, Япония [Kato et al., 2005], а также других регионов. Примеры второго варианта – марганцевые месторождения Францисканского комплекса в США [Huebner et al., 1992], месторождение Ананаи (Ananai) на о-ве Сикоку, Япония [Fujinaga et al., 2006] и др. Марганцевые породы Южного Урала ближе ко второму случаю: относительно высокие концентрации в них установлены лишь для ограниченного набора элементов (As, Mo, Ge и Sb).

Необходимо отметить также, что анализ геохимических данных встречает трудности иного рода. Для современных образований, как правило, анализируется состав собственно железомарганцевой минерализации. В то же время при изучении древних осадков приходится иметь дело с полигенной породой, в которой железомарганцевая составляющая и другие гидротермальные компоненты в той или иной степени “разбавлены” обломочным, биогенным, гидрогенным и диагенетическим материалом. В связи с этим прямое сопоставление составов современных и древних отложений не всегда корректно. Данная проблема отчасти решается путем нормирования концентраций элементов по алюминию, что позволяет выделить компоненты обломочной части осадка и дополнительно элементы, поступившие в осадок из других источников (“избыточные” элементы). Согласно подобным расчетам, в марганцевых породах Южного Урала компонентами обломочного материала являются Li, Be, Sc, Cr, Rb, Zr, Nb, Hf и Th, а к числу “избыточных” элементов относятся Co, Ni, Ge, As, Mo и Sb. Близкие характеристики отмечаются и в современных гидротермальных отложениях. Это позволяет рассматривать гидротермы как наиболее вероятный источник перечисленных “избыточных” элементов.

## ВЫВОДЫ

Совокупность данных по распределению в изученных породах главных и редких элементов подтверждает представления о гидротермально-осадочном генезисе марганцевоносных отложений Южного Урала. Геохимические сведения дополнили обоснование этой гипотезы новыми, полученными независимыми способами, аргументами. В генетическом отношении наиболее значимой оказалась информация о содержании в породах редкоземельных элементов, менее определенно интерпретируются соотношения редких металлов. В целом имеющиеся теперь геологические, минералогические и геохимические данные позволяют рассматривать марганцевые месторождения Магнитогорского полеовулканического пояса как пример наиболее полно изученных древних аналогов гидротер-

мальных отложений островодужных систем современного океана.

*Исследования поддержаны РФФИ (проект № 16-05-00227). Работы выполнены в рамках государственной бюджетной темы Института минералогии ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН. Статья подготовлена при поддержке Правительства РФ (Постановление № 211 от 16.03.2013 г., соглашение № 02. А03.21.0011).*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Аникеева Л.И., Казакова В.Е., Гавриленко Г.М., Рашидов В.А. (2008) Железо-марганцевые корковые образования западно-тихоокеанской переходной зоны. *Вестн. КРАУНЦ. Науки о Земле*, (11), 10-31.
- Батурин Г.Н. (2000) Рудные ресурсы океана. *Литология и полезн. ископаемые*, (5), 451-477.
- Бетехтин А.Г. (1946) Промышленные марганцевые руды СССР. М.: АН СССР, 315 с.
- Богданов Ю.А., Лисицын А.П., Сагалевич А.М., Гурвич Е.Г. (2006) Гидротермальный рудогенез океанического дна. М.: Наука, 527 с.
- Брусницын А.И. (2009) Минералогия метаморфизованных марганцевых отложений Южного Урала. *Записки РМО*, (5), 1-18.
- Брусницын А.И. (2013) Минералогия марганцевоносных метаосадков Южного Урала. СПб.: СПбГУ, 160 с.
- Брусницын А.И., Жуков И.Г. (2010) Марганцевоносные отложения Магнитогорского палеовулканического пояса (Южный Урал): строение залежей, состав, генезис. *Литосфера*, (2), 77-99.
- Брусницын А.И., Жуков И.Г. (2018) Геохимия и модель формирования марганценосных отложений в яшмах Южного Урала. *Литология и полезн. ископаемые*, (1), 17-40.
- Брусницын А.И., Стрекопытов С.В. (2010) Минералогия и геохимия рудоносных отложений Дурновского месторождения. *Металлогения древних и современных океанов-2010. Рудоносность рифтовых и островодужных структур*. Миасс: ИМин УрО РАН, 90-97.
- Гаврилов А.А. (1972) Эксгальационно-осадочное рудонакопление марганца. М.: Недра, 215 с.
- Геология и полезные ископаемые России. Запад России и Урал. (2011) (Под ред. О.А. Кондайна). СПб.: ВСЕГЕИ, 1(2), 583 с.
- Дубинин А.В. (2006) Геохимия редкоземельных элементов в океане. М.: Наука, 359 с.
- Жуков И.Г. (2000) Генетические типы девонских марганценосных отложений Магнитогорской палеостроводужной системы. *Металлогения древних и современных океанов-2000. Открытие, оценка, освоение месторождений*. Миасс: ИМин УрО РАН, 63-67.
- Жуков И.Г. (2002) Положение девонских марганценосных отложений в структурах Магнитогорской палеостроводужной системы. *Металлогения древних и современных океанов-2002. Формирование и освоение месторождений в офиолитовых зонах*. Миасс: ИМин УрО РАН, 148-153.
- Жуков И.Г. (2005) Генетические типы девонских марганценосных отложений Южного Урала. *Рудные месторождения: вопросы происхождения и эволюции: материалы. IV Уральск. металлоген. совещание*. Миасс: ИМин УрО РАН, 57-59.
- Жуков И.Г., Мизенс Л.И., Сапельников В.П. (1998) О находке бентосной фауны на низкотемпературном палеогидротермальном поле Южно-Файзулинского марганцевого месторождения (Южный Урал). *Металлогения древних и современных океанов-98. Руды и генезис месторождений*. Миасс: ИМин УрО РАН, 111-115.
- Зайков В.В. (2006) Вулканизм и сульфидные холмы палеоокеанических окраин (на примере колчеданоносных зон Урала и Сибири). М.: Наука, 429 с.
- Зайков В.В., Анкушева Н.Н. (2013) Гематит-кварцевые постройки золотоносного поля Лисьи горы – результат гидротермальной деятельности в Магнитогорской палеостроводужной зоне. *Литосфера*, (5), 57-74.
- Зайкова Е.В., Зайков В.В. (2003) Признаки придонного гидротермального происхождения железисто-кремнистых построек Магнитогорско-Мугоджарской островодужной системы Урала. *Металлогения древних и современных океанов-2003. Формирование и освоение месторождений в островодужных системах*. Миасс: ИМин УрО РАН, 208-215.
- Зоненшайн Л.П., Кориневский В.Г., Казьмин В.Г., Сорохтин О.Г., Коротеев В.А., Маслов В.А., Зайков В.В., Рудник Г.Б., Кашинцев Г.Л., Матвеев В.В., Хаин В.В., Зайкова Е.В., Кабанова Л.Я. (1984) Строение и развитие Южного Урала с точки зрения тектоники литосферных плит. *История развития Уральского палеоокеана*. М.: Ин-т океанологии АН СССР, 6-56.
- Калинин В.В. (1978) Марганцевые и железо-марганцевые месторождения восточного склона Южного Урала. *Марганцевые месторождения складчатых областей СССР*. М.: Наука, 55-90.
- Контарь Е.С., Савельева К.П., Сурганов А.В., Алешин Б.М., Шишкин М.А., Герасимов Н.Н., Костромин Д.А., Папулова О.Б., Сергеева В.В. (1999) Марганцевые месторождения Урала. Екатеринбург: Уралгеолком, 120 с.
- Лисицын А.П. (1993) Гидротермальные системы Мирового океана – поставка эндогенного вещества. *Гидротермальные системы и осадочные формации срединно-океанических хребтов Атлантики*. М.: Наука, 147-246.
- Михайлов Б.М. (2001) Актуальные проблемы прогнозирования марганцевых месторождений на Урале. *Литология и полезн. ископаемые*, (1), 3-15.
- Овчинников Л.Н. (1998) Полезные ископаемые и металлогения Урала. М.: Геоинформатик, 413 с.
- Пирожок П.И., Перова Е.Н., Орлов М.П. (2000) Марганцевая минерализация Учалинского медно-колчеданного месторождения. *Металлогения древних и современных океанов-2000. Открытие, оценка, освоение месторождений*. Миасс: ИМин УрО РАН, 78-82.
- Пучков В.Н. (2010) Геология Урала и Приуралья. Уфа: ИГ УНЦ РАН, 279 с.
- Рой С. (1986) Месторождения марганца (Под ред. В.Н. Холодова). М.: Мир, 520 с.
- Салихов Д.Н., Ковалев С.Г., Брусницын А.И., Беликова Г.И., Бердников П.Г., Семкова Т.А., Сергеева Е.В. (2002) Полезные ископаемые Республики Башкортостан (марганцевые руды). Уфа: Экология, 243 с.



- Серавкин И.Б., Косарев А.М., Салихов Д.Н., Знаменский С.Е., Родичева З.И., Рыкус М.В., Сначев В.И. (1992) Вулканизм Южного Урала. М.: Наука, 195 с.
- Старикова Е.В., Брусницын А.И., Жуков И.Г. (2004) Палеогидротермальная постройка марганцевого месторождения Кызыл-Таш, Южный Урал: строение, состав, генезис. СПб.: Наука, 230 с.
- Страхов Н.М., Штеренберг Л.Е., Калинин В.В., Тихомирова Е.С. (1968) Геохимия осадочного марганцевородного процесса. М.: Наука, 495 с.
- Топорков Д.Д., Кожевников К.Е. (1938) Марганцевородные месторождения Южного Урала. *Полезные ископаемые*. Труды Урал. науч.-исслед. ин-та геологии, разведки и исследования минерального сырья (2). Свердловск: Уралгеомин, 189-229.
- Херасков Н.П. (1951) Геология и генезис Восточно-Башкирских марганцевых месторождений. *Вопросы литологии и стратиграфии СССР. Памяти академика А.Д. Архангельского*. М.: Изд-во АН СССР, 47-65.
- Ходак В.А. (1973) Вулканогенно-осадочный тип девонского марганцевого оруденения на Южном Урале. *Полезные ископаемые в осадочных толщах*. М.: Наука, 156-175.
- Шатский Н.С. (1954) О марганцевых формациях и о металлогении марганца. Ст. 1. Вулканогенно-осадочные марганцевоносные формации. *Изв. АН СССР. Сер. геол.*, (4), 3-37.
- Bau M., Schmidt K., Koschinsky A., Hein J., Kuhn T., Usui A. (2014) Discriminating between different genetic types of marine ferro-manganese crusts and nodules on rare earth elements and yttrium. *Chem. Geol.*, **381**, 1-9.
- Bogdanov Yu.A., Lisitsyn A.P., Binns R.A., Gorshkov A.I., Gurchich E.G., Dritz V.A., Dubinina G.A., Dogdanova O.Yu., Sivkov A.V., Kurtsov V.M. (1997) Low-temperature hydrothermal deposits of Franklin seamount, Woodlark basin, Papua New Guinea. *Marine Geol.*, **142**(1/4), 99-117.
- Bonatti E., Zerbi M., Kay R., Rydell H. (1976) Metalliferous deposits from the Apennine ophiolites: Mesozoic equivalents of modern deposits from oceanic spreading centers. *Geol. Soc. Amer. Bull.*, **87**, 83-94.
- Brusnitsyn A.I., Zhukov I.G. (2012) Manganese deposits of the Devonian Magnitogorsk paleovolcanic belt (Southern Urals, Russia). *Ore Geol. Rev.*, **47**, 42-58.
- Crerar D.A., Namson J., Chyi M.S., Williams L., Feigenson M.D. (1982) Manganiferous cherts of the Franciscan assemblage. I. General geology, ancient and modern analogues, and implications for hydrothermal convection at oceanic spreading centers. *Econ. Geol.*, **77**(3), 519-540.
- Flohr M.J.K. (1992) Geochemistry and origin of the Bald Knob manganese deposit, North Carolina. *Econ. Geol.*, **87**, 2023-2040.
- Fujinaga K., Nozaki T., Nishiuchi T., Kuwahara K., Kato Y. (2006) Geochemistry and origin of Ananai stratiform manganese deposit in the northern Chichibu belt, central Shikoku, Japan. *Res. Geol.*, **56**, 399-414.
- Grenne T., Slack J.F. (2003) Bedded jaspers of the ordovician Lokken ophiolites, Norway: seafloor deposition and diagenetic maturation of hydrothermal plume-derived silica-iron gels. *Mineral. Depos.*, **38**, 625-639.
- Gutzmer J., Pack A., Luders V., Wilkinson J.J., Beukes N.J., van Niekerk H.S. (2001) Formation of jasper and andradite during low-temperature hydrothermal seafloor metamorphism, Ongeluk Formation, South Africa. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **142**, 27-42.
- Hein J.R., Clague D.A., Koski R.A., Embley R.W., Dunham R.E. (2008b) Metalliferous sediment and silica-hematite deposit within the Blanco fracture zone, Northern Pacific. *Marine Geores. Geotechnol.*, **26**, 317-339.
- Hein J.R., Schulz M.S., Dunham R.E., Stern R.J., Bloomer S. (2008a) Diffuse flow hydrothermal manganese mineralization along the active Marian and southern Izu-Bonin arc system, western Pacific. *J. Geophys. Res.*, **113**, B08S14, doi: 10.1029/2007/JB005432.
- Holtstam D., Mansfeld J. (2001) Origin of a carbonate-hosted Fe-Mn-(Ba-As-Pb-Sb-W) deposit of Langban-type in central Sweden. *Mineral. Depos.*, **36**, 641-657.
- Huebner J.S., Flohr M.J.K., Grossman J.N. (1992) Chemical fluxes and origin of manganese carbonate-oxide-silicate deposit in bedded chert. *Chem. Geol.*, **100**, 93-118.
- Josso P., Pelleter E., Pourret O., Fouquet Y., Etoubleau J., Cheron S., Bollinger C. (2017) A new discrimination scheme for oceanic ferromanganese deposits high field strength and rare elements. *Ore Geol. Rev.*, **87**, 3-15.
- Kato Y., Fujinaga K., Nozaki T., Osawa H., Nakamura K., Ono R. (2005) Rare Earth, Major and Trace elements in the Kunimiyama ferromanganese deposit in the Northern Chichibu Belt, Central Shikoku, Japan. *Res. Geol.*, **55**, 291-299.
- Li Y.-H., Schoonmaker J.E. (2003) Chemical composition and mineralogy of marine sediments. *Treatise on Geochemistry. Sediments, diagenesis, and sedimentary rocks*. Amsterdam: Elsevier, **7**, 1-35.
- Maynard J.B. (2003) Manganiferous sediments, rocks and ores. *Treatise on Geochemistry. Sediments, diagenesis, and sedimentary rocks*. Amsterdam: Elsevier, **7**, 289-308.
- Usui A., Bau M., Toshitsugu Y. (1997) Manganese microchimney buried in the Central Pacific pelagic sediments: evidence of intraplate water circulation. *Marine Geol.*, **141**, P. 269-285.

## REFERENCES

- Anikeeva L.I., Kozakova V.E., Gavrilenko G.M., Rashidov V.A. (2008) Ferromanganese crusts of the West Pacific transitional area. *Vestn. KRAUNTS. Nauki o Zeme*, (11), 10-31. (In Russian)
- Baturin G.N. (2000) Mineral Resources of the Ocean. *Lithol. Miner. Resour.*, **35**(5), 339-424.
- Bau M., Schmidt K., Koschinsky A., Hein J., Kuhn T., Usui A. (2014) Discriminating between different genetic types of marine ferro-manganese crusts and nodules on rare earth elements and yttrium. *Chem. Geol.*, **381**, 1-9.
- Betekhtin A.G. (1946) *Promyshlennyye margantsevyye rudy SSSR* [Industrial manganese ores of USSR]. Moscow, AN USSR, 315 p. (In Russian)
- Bogdanov Yu.A., Lisitzin A. P., Binns R.A., Gorshkov A.I., Gurchich E.G., Dritz V.A., Dubinina G.A., Dogdanova O.Yu., Sivkov A.V., Kurtsov V.M. (1997) Low-temperature hydrothermal deposits of Franklin seamount, Woodlark basin, Papua New Guinea. *Marine Geol.*, **142**(1/4), 99-117.
- Bogdanov Yu.A., Lisitsyn A.P., Sagalevich A.M., Gurchich E.G., 2006. *Gidrotermalniy rudogenez okeanicheskogo dna* [Hydrothermal ore genesis in the



- oceanic bottom]. Moscow, Nauka Publ., 527 p. (In Russian)
- Bonatti E., Zerbi M., Kay R., Rydell H. (1976) Metalliferous deposits from the Apennine ophiolites: Mesozoic equivalents of modern deposits from oceanic spreading centers. *Geol. Soc. Amer. Bull.*, **87**, 83-94.
- Brusnitsyn A.I. (2010) Mineralogy of metamorphosed manganese deposits of the South Urals. *Geol. Ore Depos.*, **52**(7), 551-565 (translated from *Zapiski RMO (Proceedings of the Russian Mineralogical Society)*, 2009, (5), 1-18.
- Brusnitsyn A.I. (2013) *Mineralogiya margantsenosnykh metaosadkov Yuzhnogo Urala* [Mineralogy of Manganese-bearing metasediments of the Southern Urals]. St.Petersburg, "IPK KOSTA" Publ., 160 p. (In Russian)
- Brusnitsyn A.I., Zhukov I.G. (2010) Manganese rocks in the Magnitogorsk paleovolcanic belt (South Urals): structure, composition, and genesis of ore bodies. *Litosfera*, (2), 77-99. (In Russian)
- Brusnitsyn A.I., Zhukov I.G. (2012) Manganese deposits of the Devonian Magnitogorsk paleovolcanic belt (the Southern Urals, Russia). *Ore Geol. Rev.*, **47**, 42-58.
- Brusnitsyn A.I., Zhukov I.G. (2018) Geochemistry and formation model of manganiferous rocks in jaspers of the Southern Urals. *Lithol. Miner. Resour.*, **53**(1), 14-35.
- Brusnitsyn A.I., Strekopytov S.V. (2010) Mineralogy and geochemistry of ore-bearing rocks of the Durnovskoe deposits. *Metallogeniya drevnykh i sovremennykh okeanov-2010. Rudonosnost' riftovykh i ostrovoduzhnykh struktur* [Metallogeny of Ancient and recent Oceans-2010. Ores of rifts and arcs system]. Miass, Inst. Miner. UB of RAS, 90-97. (In Russian)
- Crerar D.A., Namson J., Chyi M.S., Williams L., Feigenson M.D. (1982) Manganiferous cherts of the Franciscan assemblage. I. General geology, ancient and modern analogues, and implications for hydrothermal convection at oceanic spreading centers. *Econ. Geol.*, **77**(3), 519-540.
- Dubinin A.V. (2006) *Geokhimiya redkozemel'nykh elementov v okeane* [Geochemistry of Rare Earth Elements in the Ocean]. Moscow, Nauka Publ., 359 p. (In Russian)
- Flohr M.J.K. (1992) Geochemistry and origin of the Bald Knob manganese deposit, North Carolina. *Econ. Geol.*, **87**, 2023-2040.
- Fujinaga K., Nozaki T., Nishiuchi T., Kuwahara K., Kato Y. (2006) Geochemistry and origin of Ananai stratiform manganese deposit in the northern Chichibu belt, central Shikoku, Japan. *Res. Geol.*, **56**, 399-414.
- Gavrilov A.A. *Eksgalyatsionno-osadochnoe rudonakoplenie margantsa* [Exhalation-sediment Manganese Ore Deposition]. Moscow, Nedra Publ., 215 p. (In Russian)
- Geologiya i poleznye iskopaemye Rossii. Zapad Rossii i Ural*. (2011) [Geology and Mineral Resources of Russia: Western Russia and Urals]. St. Petersburg, VSEGEI Publ., **1**(2), 583 p. (In Russian)
- Grenne T., Slack J.F. (2003) Bedded jaspers of the Ordovician Lokken ophiolite, Norway: seafloor deposition and diagenetic maturation of hydrothermal plume-derived silica-iron gels. *Mineral. Depos.*, **38**, 625-639.
- Gutzmer J., Paek A., Luders V., Wilkinson J.J., Beukes N.J., van Niekerk H.S. (2001) Formation of jasper and andradite during low-temperature hydrothermal seafloor metamorphism, Ongeluk Formation, South Africa. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **142**, 27-42.
- Hein J.R., Clague D.A., Koski R.A., Embley R.W., Dunham R.E. (20086) Metalliferous sediment and silica-hematite deposit within the Blanco fracture zone, Northern Pacific. *Marine Geores. Geotechnol.*, **26**, 317-339.
- Hein J.R., Schulz M.S., Dunham R.E., Stern R.J., Bloomer S. (2008a) Diffuse flow hydrothermal manganese mineralization along the active Marian and southern Izu-Bonin arc system, western Pacific. *J. Geophys. Res.*, **113**, B08S14, doi. 10.1029/2007/JB005432.
- Holtstam D., Mansfeld J. (2001) Origin of a carbonate-hosted Fe-Mn-(Ba-As-Pb-Sb-W) deposit of Langban-type in central Sweden. *Mineral. Depos.*, **36**, 641-657.
- Huebner J.S., Flohr M.J.K., Grossman J.N. (1992) Chemical fluxes and origin of manganese carbonate-oxide-silicate deposit in bedded chert. *Chem. Geol.*, **100**, 93-118.
- Josso P., Pelleter E., Pourret O., Fouquet Y., Etoubleau J., Cheron S., Bollinger C. (2017) A new discrimination scheme for oceanic ferromanganese deposits high field strength and rare elements. *Ore Geol. Rev.*, **87**, 3-15.
- Kalinin V.V. (1978) Manganese and ferromanganese deposits on the eastern slope of the southern Urals. *Margantsevye mestorozhdeniya skladchatykh oblastei SSSR* [Manganese deposits in orogenic zones of the Soviet Union]. Moscow, Nauka Publ., 55-90. (In Russian)
- Kato Y., Fujinaga K., Nozaki T., Osawa H., Nakamura K., Ono R. (2005) Rare Earth, Major and Trace elements in the Kunimiyama ferromanganese deposit in the Northern Chichibu Belt, Central Shikoku, Japan. *Res. Geol.*, **55**, 291-299.
- Kheraskov N.P. (1951) Geology and genesis of manganese deposits in eastern Bashkiria. *Voprosy litologii i stratigrafii SSSR* [Issues of Lithology and Stratigraphy in the Soviet Union]. Moscow, AN SSSR, 47-65. (In Russian)
- Khodak V.A. (1973) Devonian volcano-sedimentary manganese ore formation in the South Urals. *Poleznye iskopaemye v osadochnykh tolshchakh* [Mineral Resources in Sedimentary Sequences]. Moscow, Nauka Publ., 156-175. (In Russian)
- Kontar' E.S., Savel'eva K.P., Surganov A.V., Aleshin B.M., Shishkin M.A., Gerasimov N.N., Kostromin D.A., Papylova O.B., Sergeeva V.V. (1999) *Margantsevye mestorozhdeniya Urala* [Manganese Deposits of the Urals]. Ekaterinburg, Uralgeolkom Publ., 120 p. (In Russian)
- Li Y.-H., Schoonmaker J.E. (2003) Chemical composition and mineralogy of marine sediments. *Treatise on Geochemistry. Sediments, diagenesis, and sedimentary rocks*. Amsterdam, Elsevier, **7**, 1-35.
- Lisitsyn A.P. (1993) Hydrothermal systems of world ocean – endogenic material delivery. *Gidrotermalnye sistemy i osadochnye formatsii sredinno-okeanicheskikh khrebtov Atlantiki* [Hydrothermal Systems and Sedimentary Formations of Atlantic Middle-Ocean Ridges]. Moscow, Nauka Publ., 147-246. (In Russian)
- Maynard J.B. (2003) Manganiferous sediments, rocks and ores. *Treatise on Geochemistry. Sediments, diagenesis, and sedimentary rocks*. Amsterdam, Elsevier, **7**, 289-308.
- Mikhailov V.M. (2001) Actual problems of prediction of manganese deposits of the Urals. *Lithol. Miner. Resour.*, **36**(1), 1-12.
- Ovchinnikov L.N. (1998). *Poleznye iskopaemye i metallogeniya Urala* [Mineral resources and metallogeny of the

- Urals]. Moscow, Geoinformatik Publ., 413 p. (In Russian)
- Pirozhok P.I., Perova E.N., Orlov M.P. (2000) Manganese mineralization in the Uchaly massive sulfide copper deposits. *Metallogeniya drevnikh i sovremennykh okeanov-2000. Otkrytie, otsenka, osvoenie mestorozhdenii* [Metallogeny of ancient and recent Oceans-2000: Discovery, assessment, and development of deposits]. Miass, Inst. Miner. UB RAS, 78-82. (In Russian)
- Puchkov V.N. (2010) *Geologiya Urala i Priural'ya* [Geology of the Urals and Cisuralian]. Ufa, IG UNTs RAS Publ., 279 p. (In Russian)
- Roi S. (1986) *Mestorozhdeniya margantsa* [Manganese Deposits]. Moscow, Mir Publ., 520 p. (In Russian)
- Salikhov D.N., Kovalev S.G., Brusnitsyn A.I., Belikova G.I., Berdnikov P.G., Semkova T.A., Sergeeva E.V. (2002) *Poleznye iskopaemye Respubliki Bashkortostan (margantsevye rudy)* [Mineral Resources in Bashkiria: Manganese Ores]. Ufa, Ekologiya Publ., 243 p. (In Russian)
- Seravkin I.B., Kosarev A.M., Salikhov D.N., Znamenskiy S.E., Rodicheva Z.I., Rykus M.V., Snachev B.I. (1992) *Vulkanizm Yuzhnogo Urala* [Volcanism of the South Urals]. Moscow, Nauka Publ., 195 p. (In Russian)
- Starikova E.V., Brusnitsyn A.I., Zhukov I.G. (2004) *Paleogidrotermal'naya postroika margantsevogo mestorozhdeniya Kyzyl-Tash, Yuzhnyi Ural: stroenie, sostav, genesis* [Paleohydrothermal buildup of the Kyzyl-Tash manganese deposit]. St. Petersburg, Nauka Publ., 230 p. (In Russian)
- Strakhov N.M., Shterenberg L.E., Kalinenko V.V., Tikhomirova E.S. (1968) *Geochemiya osadochnogo margantsevorudnogo protsessa* [Geochemistry of the Sedimentary Manganese Ore Process]. Moscow, Nauka Publ., 495 p. (In Russian)
- Shatskii N.S. (1954) Manganese formations and metallogeny of manganese: Communication 1. Volcanosedimentary manganiferous formations. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Geol.*, (4), 3-37. (In Russian)
- Toporkov D.D., Kozhevnikov K.E. (1938) Manganese ore deposits in the Urals. *Poleznye iskopaemye* [Mineral Resources]. Sverdlovsk, Uralgeomin Publ., 189-229. (In Russian)
- Usui A., Bau M., Toshitsugu Y. (1997) Manganese microchimney buried in the Central Pacific pelagic sediments: evidence of intraplate water circulation. *Marine Geol.*, **141**, 269-285.
- Zaikov V.V. (2006) *Vulkanizm i sul'fidnye kholmy paleo-okeanicheskikh okrain (na primere kolchedanonosnykh zon Urala i Sibiri)* [Volcanism and Sulfide Mounds at Paleocenic Margins: Evidence from Massive Sulfide Zones in the Urals and Siberia]. Moscow, Nauka Publ., 429 p. (In Russian)
- Zaikov V.V., Ankusheva N.N. (2013) Hematite-quartz buildups in the Lis'ya Gora auriferous field: Results of the hydrothermal activity in the Magnitogorsk paleoisland-arc zone. *Litosfera*, (5), 57-74. (In Russian)
- Zaikova E.V., Zaikov V.V. (2003) Signs of the natural hydrothermal origin of ferrosiliceous buildups in the Magnitogorsk–Mugodzhzar island-arc system of the Urals. *Metallogeniya drevnikh i sovremennykh okeanov-2003. Formirovanie i osvoenie mestorozhdenii v ostrovoduzhnykh sistemakh* [Metallogeny of Ancient and Recent Oceans-2003: Formation and Development of Deposits in Island-Arc Systems]. Miass, Inst. Miner. UB RAS, 208-215. (In Russian)
- Zhukov I.G. (2000). Genetic types of the devonian manganese deposits of the Magnitogorsk paleovolcanic belt. *Metallogeniya drevnikh i sovremennykh okeanov-2000. Otkrytie, otsenka, osvoenie mestorozhdenii* [Metallogeny of Ancient and recent Oceans-2000: Discovery, Assessment, and Development of Deposits]. Miass, Inst. Miner. UB of RAS, 148-153 (In Russian)
- Zhukov I.G. (2002) Position of Devonian the manganese deposits in structure of the Magnitogorsk paleovolcanic belt. *Metallogeniya drevnikh i sovremennykh okeanov-2002. Formirovanie i osvoenie mestorozhdenii v ofiolitakh* [Metallogeny of Ancient and recent Oceans-2002: Formation and development of deposits of ophiolitic zones]. Miass, Inst. Miner. Ural. Otd. RAN Publ., 148-153. (In Russian)
- Zhukov I.G. (2005) Genetic types of Devonian manganiferous rocks in the southern Urals. *Rudnye mestorozhdeniya: voprosy proiskhozhdeniya i evolyutsii* [Ore Deposits: Issues of Origin and Evolution]. Miass, Inst. Miner. Ural. Otd. RAN Publ., 57-59. (In Russian)
- Zhukov I.G., Mizens L.I., Sapelnikov V.P. On discovery bentic fauna on low-temperature paleohydrothermal field of the Southern Fayzulin manganese deposit (the Southern Urals). *Metallogeniya drevnikh i sovremennykh okeanov-98. Rudy i genesis mestorozhdenii* [Metallogeny of Ancient and recent Oceans – 98. Ores and genesis deposits]. Miass, Inst. Miner. UB of RAS, 111-115. (In Russian)
- Zonenshain L.P., Korinevskii V.G., Kaz'min V.T., Sorokhtin O.G., Koroteev V.A., Maslov V.A., Zaikov V.V., Rudnik G.B., Kashintsev G.L., Matvienko V.V., Khain V.V., Zaikova E.V., Kabanova L.Ya. (1984) Structure and development of the South Urals: Insight from the Lithospheric Plate Tectonics. *Istoriya razvitiya Ural'skogo paleokeana* [Evolution History of the Uralian Paleocenic]. Moscow, Inst. Okeanol. AN SSSR Publ., 6-56. (In Russian)