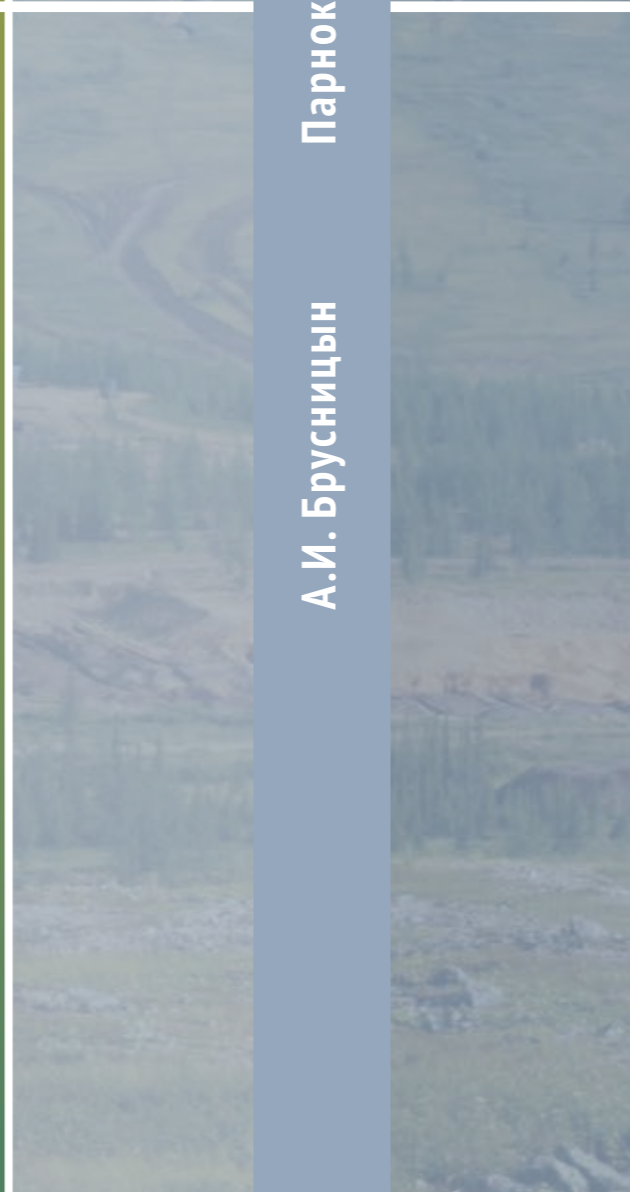
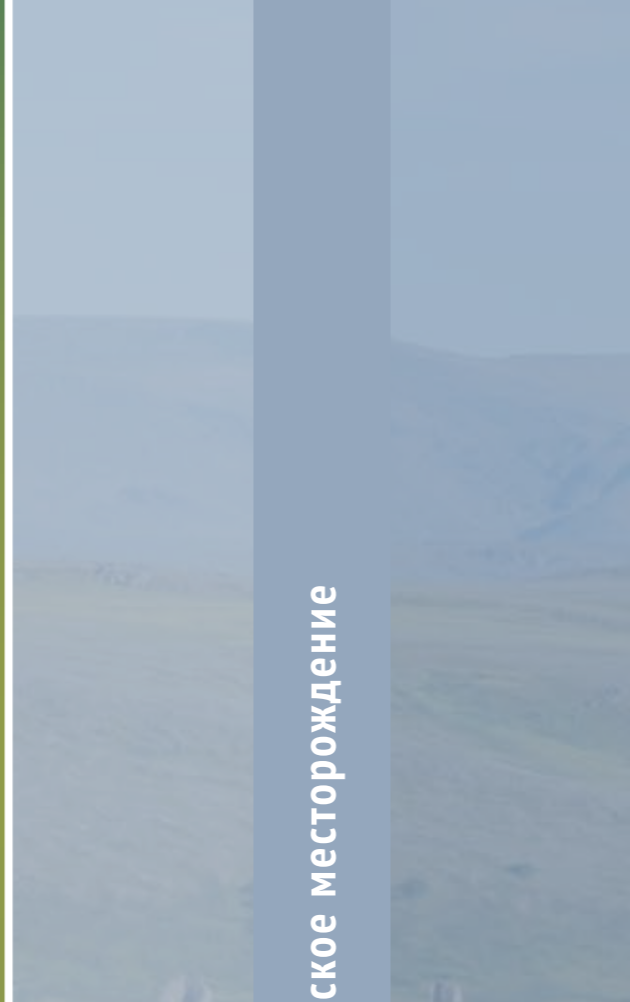




Фотографии 2008 г.
Здесь – Полярный Урал в районе Парнокского месторождения.
На лицевой стороне обложки вид на Парнокское месторождение:
на переднем плане карьер участка Магнитный-1, на дальнем
плане видны канавы участка Восточный.

Парнокское месторождение

яркий пример стратиформных марганцеворудных объектов, локализованных в черносланцевых отложениях вне видимой связи с вулканогенными проявлениями. Изучение его позволяет полнее понять закономерности металлогении осадочных толщ, сформированных в обстановке пассивных морских бассейнов. В монографии приведены сведения о геологических условиях залегания руд, особенностях их химического и минерального состава. Рассмотрены современные представления об условиях и механизмах накопления марганцевоносных отложений и их последующих постседиментационных преобразований.



Парнокское месторождение

А.И. Брусницын

А.И. Брусницын



ПАРНОКСКОЕ МАРГАНЦЕВОЕ МЕСТОРОЖДЕНИЕ, ПОЛЯРНЫЙ УРАЛ: минералогия, геохимия и генезис руд

Санкт-Петербург
2015

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНСТИТУТ НАУК О ЗЕМЛЕ

А. И. Брусницын

**ПАРНОКСКОЕ
МАРГАНЦЕВОЕ МЕСТОРОЖДЕНИЕ,
ПОЛЯРНЫЙ УРАЛ:
минералогия, геохимия и генезис руд**

Санкт-Петербург
2015

УДК 553.32 + 549.01
ББК 26.30 + 26.31(235.55)
Б89

Рецензенты:

докт. геол.-минер. наук *А. Н. Зайцев* (С.-Петерб. гос. ун-т),
докт. геол.-минер. наук *Е. В. Белозуб* (Ин-т минералогии Урал. отд. РАН, Миасс)

Брусницын А. И.

Б89 Парнокское марганцевое месторождение, Полярный Урал: минералогия, геохимия и генезис руд / А. И. Брусницын. – СПб.: С.-Петерб. гос. ун-т, 2015. – 116 с.

Парнокское месторождение – яркий пример стратиформных марганцеворудных объектов, локализованных в черносланцевых отложениях вне видимой связи с вулканогенными проявлениями. Изучение его позволяет полнее понять закономерности металлогении осадочных толщ, сформированных в обстановке пассивных морских бассейнов. В монографии приведены сведения о геологических условиях залегания руд, особенностях их химического и минерального составов. Рассмотрены современные представления об условиях и механизмах накопления марганцевоносных отложений и их последующих постседиментационных преобразований.

Для минералогов и широкого круга специалистов в области металлогении складчатых областей.

*Издание осуществлено при финансовой поддержке
Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 12-05-00308-а)*

УДК 553.32 + 549.01
ББК 26.30 + 26.31(235.55)

© А. И. Брусницын, 2015
© Санкт-Петербургский
государственный
университет, 2015

О г л а в л е н и е

| | |
|---|-----|
| ВВЕДЕНИЕ | 3 |
| Г л а в а 1. ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ЗАЛЕГАНИЯ РУДОНОСНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ | 5 |
| Г л а в а 2. ПЕТРОГРАФИЯ РУДОНОСНЫХ МЕТАОСАДКОВ | 10 |
| Вмещающие породы | – |
| Железные и марганцевые руды | 11 |
| Ассоциации пород основного объема залежей | – |
| Гипергенные минералы | 15 |
| Г л а в а 3. МИНЕРАЛОГИЯ ЖЕЛЕЗНЫХ И МАРГАНЦЕВЫХ РУД | 18 |
| Общие сведения | – |
| Характеристика минералов | 21 |
| Г л а в а 4. ГЕОХИМИЯ РУДОНОСНЫХ МЕТАОСАДКОВ | 50 |
| Породы основного объема рудоносных залежей | – |
| Гипергенные руды | 64 |
| Г л а в а 5. ГЕНЕЗИС РУДОНОСНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ | 66 |
| Накопление железо- и марганцевоносных отложений | – |
| Обобщение и интерпретация геологических данных | – |
| Модель формирования рудоносных отложений | 70 |
| Постседиментационные преобразования рудоносных отложений | 74 |
| Обобщение и генетическая интерпретация минералогических данных | – |
| Физико-химический анализ минеральных равновесий | 93 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ | 96 |
| ЛИТЕРАТУРА | 99 |
| ПРИЛОЖЕНИЯ | 106 |

Научное издание

Алексей Ильич Брусницын

**ПАРНОКСКОЕ
МАРГАНЦЕВОЕ МЕСТОРОЖДЕНИЕ,
ПОЛЯРНЫЙ УРАЛ:
минералогия, геохимия и генезис руд**

Редактор *Э. А. Горелик*
Верстка *Н. В. Беляевой*

Подписано в печать с оригинал-макета 09.02.2015.
Формат 70×108 ¹/₁₆. Печать офсетная. Усл. печ. л. 8,8.
Уч.-изд. л. 14,13 + 1,03 (вкл.). Тираж 100 экз. Заказ № 30.

Оригинал-макет подготовлен в Институте наук о Земле СПбГУ
в участке Службы оперативной полиграфии ректората
по направлениям «география, геология, геоэкология
и почвоведение» Издательства СПбГУ.
199034, С.-Петербург, Университетская наб., 7/9.

*Первооткрывателям Парнокского месторождения – геологам Воркуты
и первым исследователям его руд – минералогам Воркуты, Москвы и Сыктывкара
посвящается*

В в е д е н и е

Парнокское месторождение – яркий пример стратиформных марганцеворудных объектов, локализованных в обогащенных рассеянным органическим веществом терригенно-карбонатных отложениях («черных сланцах») вне видимой связи с вулканогенными проявлениями. Изучение его позволяет полнее понять закономерности металлогении осадочных толщ, сформированных в обстановке пассивных морских бассейнов.

Месторождение находится в предгорьях западного склона южной части Полярного Урала, в среднем течении р. Парнока-Ю (приток р. Лемвы), в 75 км восточнее г. Инты. Оно было открыто в 1987 г. Грубеинской партией ГПП «Полярноуралгеология» (Воркута) под руководством М. А. Шишкина при проведении геологического доизучения площади масштаба 1:50 000. К 1992 г. была закончена разведка наиболее крупного участка месторождения Магнитный-1.

Открытие месторождения вызвало большой резонанс в региональном и российском геологическом обществе. Причин тому несколько. *Во-первых*, это был первый крупный, представляющий практический интерес рудоносный объект, установленный в палеозойских осадочных толщах Полярного Урала за последние десятилетия. Интерес к нему резко усилился после распада СССР и связанным с этим острым дефицитом отечественных марганцевых руд. Сейчас Парнокское месторождение упоминается во всех сводках, освещающих рудную базу России, как один из потенциальных источников марганца для металлургических предприятий. На месторождении выявлены также запасы железных руд, поэтому иногда его рассматривают как комплексный железомарганцевый объект. Но все же главный экономический потенциал месторождения связан именно с марганцем. *Во-вторых*, открытие Парнокского месторождения заставило заново пересмотреть металлогенический потенциал осадочных толщ региона и активизировать поиски аналогичных или генетически родственных объектов на других территориях севера Урала. *В-третьих*, месторождение вызвало большой научный интерес. Особенности строения продуктивной толщи, тесная ассоциация марганцевых и железных руд, специфика минерального состава пород заставили его первооткрывателей говорить об отдельном «парнокском» типе стратиформных месторождений марганца. Многие аспекты генезиса рудных залежей обсуждаются до сих пор. В частности, дискутируются вопросы об источниках рудного вещества, механизмах его накопления. Кроме того, многие исследователи обращали внимание на несоответствие низкой степени постседиментационных изменений вмещающих пород с широким развитием в рудных пластах «типично-метаморфогенных» минералов, например родонита. Присутствие родонитовых линз не в кристаллических сланцах, а среди известняков неизменно вызывало любопытство специалистов и заставляло искать объяснения такого «противоречия». На самом деле, это кажущийся парадокс. В действительности породы Парнокского месторождения служат ярким доказательством того, что кристаллизация многих силикатов марганца не требует чрезмерно высоких температур и давлений и может происходить уже на ранних ступенях метаморфизма. *В-четвертых*, марганцевые руды месторождения обладают чрезвычайно интересной минералогией и высокими декоративными качествами. В этом плане они не уступают, а по некоторым параметрам превосходят породы классических, широко известных минералогических памятников природы.

В изучении месторождения принимали участие многие специалисты: О. С. Белова, А. А. Беляев, А. А. Булкин, В. С. Вишев, Н. Н. Герасимов, П. А. Григорченко, А. Г. Дьяконова, В. Е. Ерохин, Н. Н. Зыкин, И. Д. Коняева, А. А. Кузнецов, А. В. Лемешев, Н. В. Лютиков, В. Х. Наседкина, А. Г. Неклюдов, Е. Г. Ожогина, С. А. Онищенко, Н. Е. Сергеева, В. И. Силаев, О. В. Сурина, Л. Л. Ширяева, М. А. Шишкин, Я. Э. Юдович, Л. А. Янулова и др. Результаты геологических исследований опубликованы в специальных статьях М. А. Шишкина и Н. Н. Герасимова (1995) и Н. Н. Зыкина (2004а), как отдельные разделы в монографиях Е. С. Контаря с соавторами (1999) и В. А. Коровкина с соавторами (2003), стали основой для кандидатских диссертаций Н. Н. Герасимова (2000), М. А. Шишкина (2003) и Н. Н. Зыкина (2004б).

Решающий вклад в изучение минералогии руд внесли в конце 1980-х – начале 1990-х годов С. А. Онищенко, В. Х. Наседкина, О. С. Белова и И. Д. Коняева. Их работы выполнены на высочай-

шем профессиональном уровне и чрезвычайно информативны. На тот момент они являлись лучшими минералогическими исследованиями марганцевых руд (пород) из месторождений России, а полученные тогда результаты во многом не утратили своего значения и сейчас. Но, к большому сожалению, они так и не были опубликованы. В свет вышли лишь небольшая статья Н. Н. Герасимова с соавторами (1999) и серия коротких тезисов на совещаниях разного уровня. Основной же объем минералогических материалов сохранился только в труднодоступных производственных отчетах. Робкие попытки издать их в виде монографии так и не увенчались успехом. А между тем такая книга востребована не только в связи с периодически обостряющимся интересом конкретно к Парнокскому месторождению, но и как информация о редких минералах и минеральных ассоциациях из месторождений России. Данные обстоятельства побудили нас восполнить существующий пробел.

В настоящей монографии приводятся результаты оригинальных исследований. Их цель заключалась в детальном изучении минералогии и геохимии пород месторождения и реконструкции на этой основе механизмов и условий образования и преобразования рудного вещества на всех стадиях становления и железо-, и марганцевоносных залежей, начиная от накопления металлоносного осадка до его захоронения и метаморфизма. Автор стремился проводить комплексные работы, в которых результаты полевых и лабораторных исследований были как можно полнее взаимосвязаны друг с другом и служили базой для дальнейших генетических построений.

Геологические наблюдения и сбор представительного каменного материала проведены в периоды полевых выездов на месторождение в 1997, 1998 и 2008 гг. Лабораторные работы выполнены на кафедре минералогии СПбГУ с использованием аналитических возможностей ресурсных центров СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования», «Микроскопия и микроанализ», «Геомодель» и Центральной химической лаборатории ВСЕГЕИ. Основными инструментальными методами изучения минералов являлись оптическая и электронная микроскопия, рентгенофазовый и электронно-зондовый анализы. Все приводимые химические составы минералов получены с помощью растрового электронного микроскопа, оснащенного приставкой для микроанализа. Геохимические особенности пород установлены несколькими методами: распределение главных петрогенных элементов – рентгеноспектральным флуоресцентным, микроэлементов – масс-спектрометрическим с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС), изотопный состав ($\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$) карбонатов – масс-спектрометрическим.

Основное внимание было уделено изучению первичных (т. е. не затронутых приповерхностными процессами) марганцевых руд как наиболее разнообразных и интересных с минералогической точки зрения пород месторождения. Применение современного оборудования и методик позволили уточнить минеральный состав этих руд, получить новые характеристики для известных ранее минералов месторождения. Железные руды рассматривались менее тщательно, поскольку по данным предшественников и нашим полевым наблюдениям они имеют простой и однотипный преимущественно магнетитовый состав. Для гипергенных руд определены лишь общие черты минерального и химического составов.

Полученная информация представляет не только академический, но и практический интерес, как характеристика вещественного состава рудоносных толщ. В этой связи необходимо подчеркнуть следующее. В данной работе термин «руда» применяется не столько в прикладном, сколько в геохимическом значении. Так мы будем называть породу, в которой содержание железа или марганца многократно превышает соответствующий кларк и/или концентрацию во вмещающих отложениях. Некоторые минералогические разновидности парнокских «руд» могут быть использованы современной промышленностью как источники железа и марганца. Но другие «руды» пока являются труднообогатимыми, вовлечение их в металлургический передел требует дополнительных технологических изысканий. Второй тип руд преобладает на месторождении.

На разных этапах в исследованиях принимали участие и содействовали их проведению И. А. Бакшеев, А. П. Бороздин, С. Н. Бритвин, И. Г. Жуков, О. Г. Калинина, П. С. Калугин, П. И. Карчевский, Ю. Л. Крецер, В. Н. Кулешов, А. В. Лемешев, А. Р. Нестеров, Г. А. Олейникова, Е. Н. Перова, Н. В. Платонова, Т. А. Семкова, С. Серегин, Е. В. Старикова, Т. Н. Сурин, Б. А. Цимошенко, М. А. Шишкин, С. Ю. Янсон, В. О. Япаскурт. Всем друзьям и коллегам автор выражает свою искреннюю благодарность.

Исследования поддерживались РФФИ (грантами № 08-05-00415 и 12-05-00308), ФЦП «Кадры» (госконтракт 02.740.11.0326), грантом СПбГУ, мероприятию 2 (проект № 3.0.92.2010) и программой Президиума РАН № 27. Аналитические исследования отчасти финансировались горно-геологическим отделом Челябинского электрометаллургического комбината (ЧЭМК). Издание монографии осуществлено при финансовой поддержке РФФИ (грант № 12-05-00308).

Автор будет благодарен за все замечания и советы по книге и просит направлять их по адресу:
199034, Санкт-Петербург, Университетская набережная, 7/9,
Санкт-Петербургский государственный университет,
Институт наук о Земле, кафедра минералогии.
Телефон (812) 328-94-81. E-mail: brusspb@yandex.ru.

Глава 1 ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ЗАЛЕГАНИЯ РУДОНОСНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

Геологическое строение Парнокского месторождения подробно рассмотрено в большом количестве специальных публикаций (Шишкин, Герасимов, 1995; Юдович и др., 1998; Герасимов и др., 1999; Контарь и др., 1999; Герасимов, 2000; Шишкин, 2000; Коровкин и др., 2003; Зыкин, 2004а, 2004б; Лемешев и др., 2009; Столяров и др., 2009; Геология и полезные ископаемые..., 2011). Опираясь на эти работы, а также на результаты собственных полевых исследований, кратко охарактеризуем основные черты литологии продуктивных отложений.

Месторождение приурочено к палеозойским осадочным толщам западного склона Полярного Урала, сформированным в обстановке пассивной континентальной окраины. Морские осадочные комплексы подразделяются (Войновский-Кригер, 1945; Пучков, 1979) на две структурно-формационные зоны – западная, Елецкая, сложенная преимущественно карбонатными осадками мелководного шельфа, и восточная, Лемвинская, образованная карбонатно-кремнисто-глинистыми отложениями глубоководного шельфа и континентального склона. Парнокское месторождение локализовано в зоне тектонического сочленения елецких и лемвинских фаций (рис. 1).

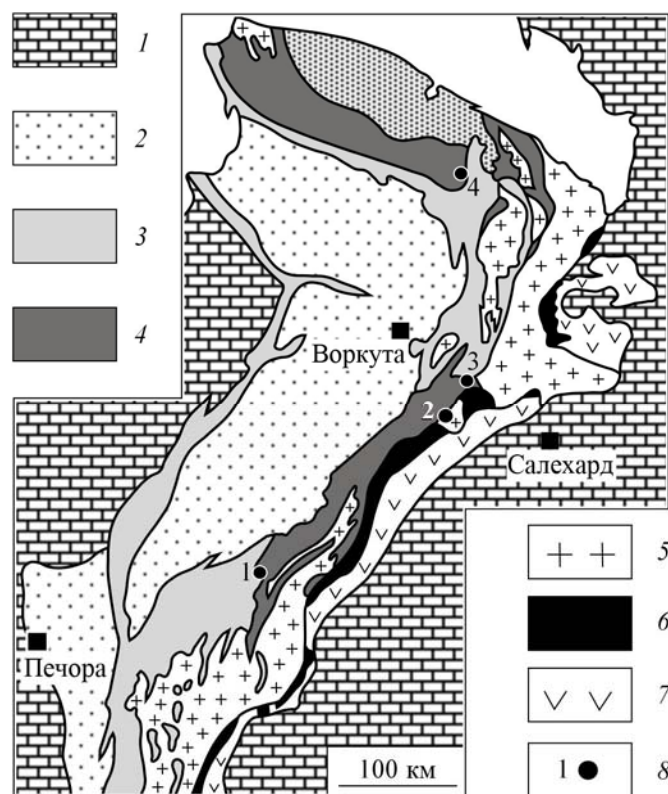


Рис. 1. Схема размещения главных месторождений марганцевых пород на севере Урала

Геологическая основа составлена по материалам О. А. Кондайна и Н. А. Румянцевой с изменениями и дополнениями (Геология и полезные ископаемые..., 2011). Структурно-формационные (палеогеодинамические) зоны: 1 – чехол Восточно-Европейской платформы и Западно-Сибирской плиты (карбонатные, песчано-глинистые и другие формации); 2 – Предуральский краевой прогиб (молассовая формация); 3, 4 – Западно-Уральская мегазона (осадочные формации пассивной континентальной окраины); 3 – Елецкая зона (карбонатные формации шельфа), 4 – Лемвинская зона (кремнисто-глинистые формации континентального склона); 5 – Центрально-Уральская мегазона (метаморфогенные формации основания складчатой системы); 6 – Главный Уральский глубинный разлом (офиолитовая формация); 7 – Тагило-Магнитогорская мегазона (вулканогенные формации активной континентальной окраины); 8 – главные месторождения марганцевых пород: 1 – Парнокское, 2 – Верхнетышорское, 3 – месторождения долины р. Сось, 4 – Силовояхинское.

Район месторождения сложен терригенно-карбонатными отложениями: известняками, алевролитами, песчаниками, кремнистыми, глинисто-кремнистыми, известково-глинистыми и другими сланцами. Среди сланцев широко развиты углеродистые разновидности, обогащенные тонкодисперсным органическим веществом – «черные сланцы». Особенностью осадочного разреза является близкий литологический состав пачек разного возраста (O_1 – D_2). Кроме того, в силу слабой фаунистической охарактеризованности, возраст некоторых толщ (в том числе и рудоносной) установлен не точно и вызывает дискуссии. Все это создает объективные трудности в изучении геологического строения месторождения.

В настоящее время предложены две альтернативные модели геологического строения района месторождения (рис. 2). Согласно наиболее ранней из них (Шишкин, Герасимов, 1995; Герасимов и др., 1999; Герасимов, 2000, и др.), предполагается, что район имеет чешуйчато-надвиговую структуру. Здесь устанавливаются паравтохтон и Лемвинский аллохтон, состоящий из двух покровов (Хайминского и Грубеинского). В пределах каждого из покровов выделялось большое количество разрывных нарушений более высоких порядков. Практически все границы между различными литологическими подразделениями (толщами, свитами и т. п.) интерпретируются как тектонические. Рудоносные отложения датируются ордовиком (O_{2-3}).

Дальнейшие исследования и геолого-разведочные работы (Зыкин, 2004а, 2004б; Лемешев и др., 2009) в одних случаях не подтвердили, а в других поставили под сомнение наличие в районе столь

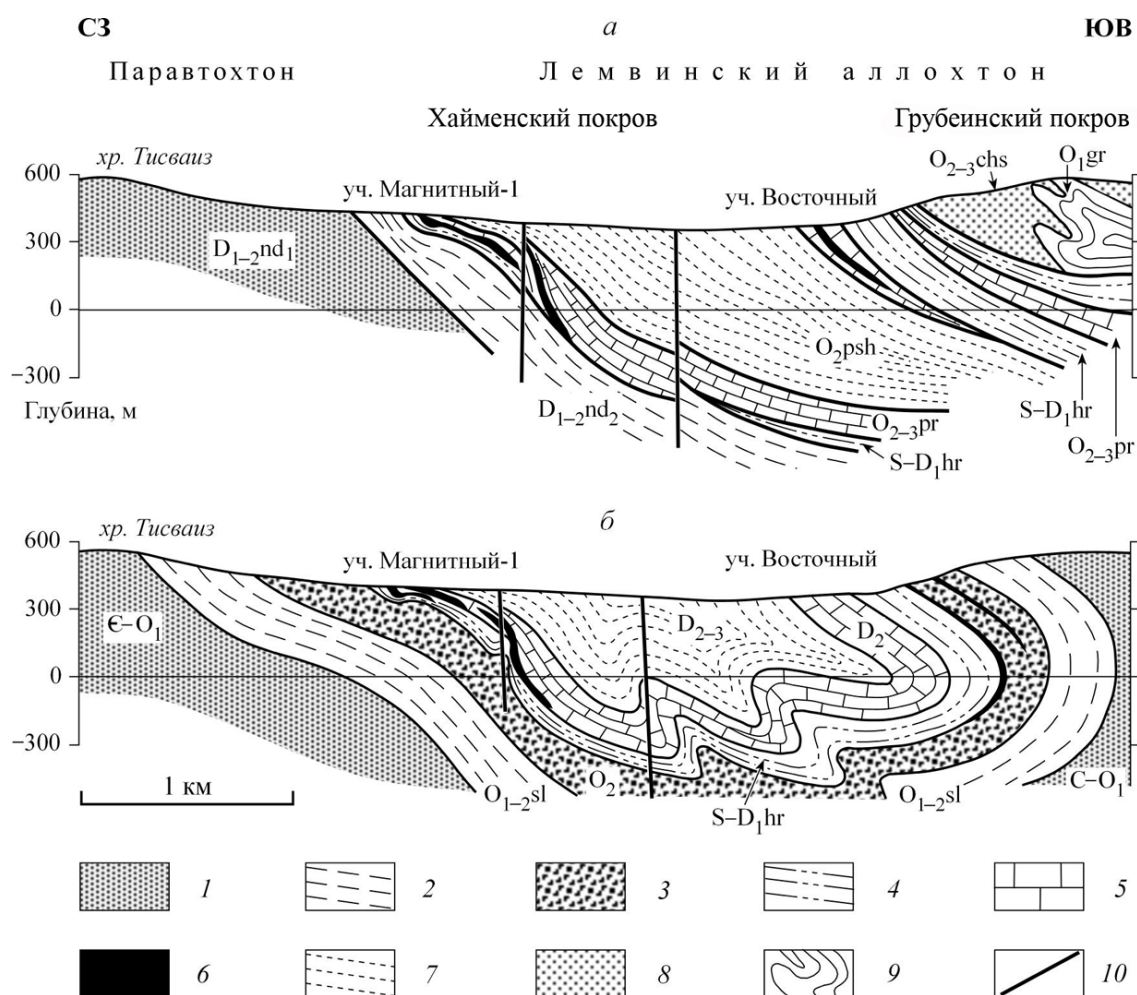


Рис. 2. Схематические геологические разрезы района Парнокского месторождения по разным моделям. Модели: а – М. А. Шишкина (1995), б – Н. А. Зыкина (2004а) (воспроизводится по Н. А. Зыкину (2004а) с упрощениями). 1 – кварцевые песчаники и алевролиты; 2 – песчаники, алевролиты, сланцы; 3 – алевролитистые известняки, глинисто-кремнистые сланцы; 4 – углеродистые глинисто-кремнистые и глинисто-кремнисто-известковистые сланцы; 5 – известняки; 6 – рудные залежи; 7 – известковистые песчаники; 8 – алевролитопесчаники; 9 – пестроцветные гематитсодержащие кремнисто-глинистые сланцы; 10 – главные разломы. Стратиграфические подразделения: gr – грубеинская свита, sl – саледская свита, chs – харбейшорская свита, psh – покойникошорская толща, pr – парнокская толща качамыльской свиты, hr – харотская свита, nd – надотамыльская свита.

большого количества разломов, как это предполагалось ранее. Большинство контактов между разными вещественными комплексами стали рассматриваться как нормальные (согласные) геологические границы. Структура же района месторождения была представлена в виде синклинальной складки с запрокинутыми на запад крыльями. Предполагено, что марганцевое оруденение локализовано на двух стратиграфических уровнях: среднеордовикском на восточном фланге месторождения и среднедевонском на западном.

Таким образом, существующие модели по-разному представляют тектоническую структуру района месторождения и неодинаково оценивают возраст продуктивной толщи. Трудно решить, какая из двух альтернативных точек зрения ближе к действительности. Однако при этом необходимо особо подчеркнуть, что *строение и вещественный состав* собственно рудоносных отложений установлены вполне определенно и никогда не вызвали существенных разночтений. Основные особенности ее литологии сводятся к следующим.

Рудовмещающая (парнокская) толща сложена пелитоморфными известняками, известковистыми алевролитами и углеродистыми сланцами, содержащими в переменных количествах глинистую, кремнистую и известковистую составляющие. Средний состав продуктивной толщи («фоновые осадки») близок к углеродистым глинисто-кремнисто-известковистым сланцам. Мощность рудоносных отложений варьирует от 10 до 100 м.

На всем протяжении парнокская толща контактирует с обогащенными органическим углеродистым веществом породами харотской свиты (S-D₁): углеродистыми глинисто-кремнистыми сланцами с прослоями фтанитов и пелитоморфных известняков (рис. 3). Относительные возрастные взаимоотношения между породами рудоносной толщи и харотской свиты различными авторами интерпретируются по-разному. Однако сам факт локализации основной части рудных залежей вблизи контакта с типично черносланцевыми отложениями сомнений не вызывает и может служить одним из поисковых признаков на марганцевую минерализацию. Более того, некоторые пласты марганцевых руд полностью локализованы в породах харотской свиты, вблизи ее контакта с известняками и сланцами парнокской толщи. Таким образом, с одной стороны, продуктивные отложения содержат слои углеродистых пород, а с другой, – углеродистые осадки включают прослои марганцевых руд. Все это свидетельствует о тесном генетическом родстве рудоносных парнокских и харотских отложений.

В разрезе парнокской толщи рудные тела повторяются неоднократно. Руды локализуются: а) среди углеродистых сланцев, б) на границе углеродистых сланцев и пелитоморфных известняков, в) среди пелитоморфных известняков. Последний вариант самый распространенный. Руды слагают пласты и лентовидные тела, согласно залегающие во вмещающих породах. Размер отдельных пластов состав-

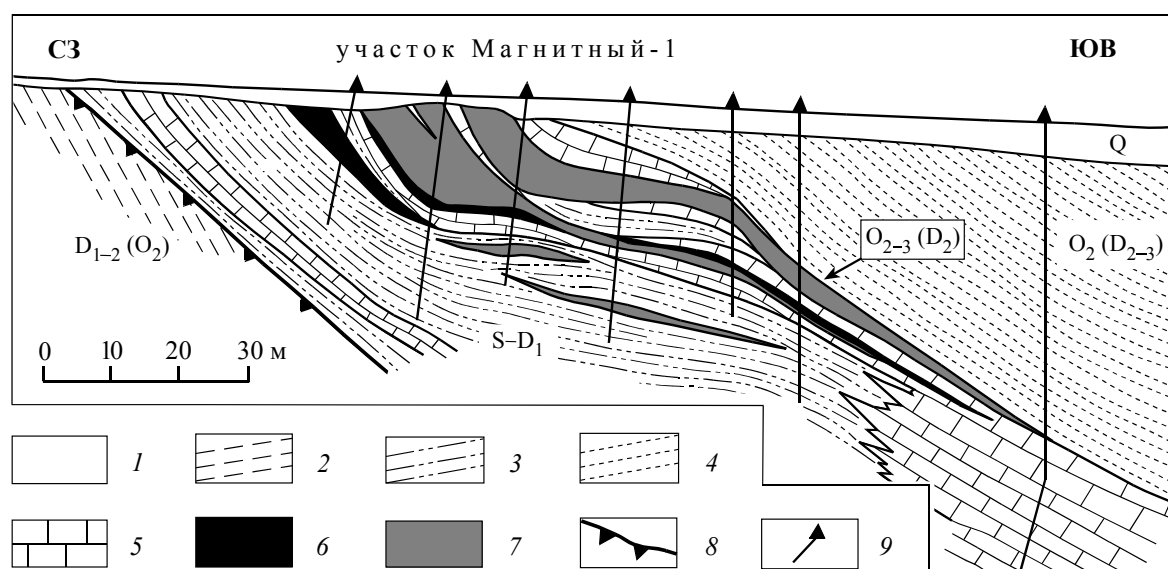


Рис. 3. Схематический геологический разрез участка Магнитный-1 (по М. А. Шишкину и Н. Н. Герасимову (1995) с упрощениями)

1 – четвертичные пески, супеси, глины, галечник; 2 – кварцевые песчаники, алевролиты и сланцы; 3 – углеродистые глинисто-кремнистые сланцы (харотская свита), переходящие в пределах рудоносной (парнокской) толщи в углеродистые глинисто-кремнисто-известковистые сланцы; 4 – известковистые песчаники; 5 – известняки; 6 – магнетитовые руды; 7 – карбонатные и силикатно-карбонатные марганцевые руды; 8 – крупный надвиг; 9 – проекции буровых скважин. Возрастные оценки осадочных пачек даны по М. А. Шишкину и Н. Н. Герасимову (1995), в скобках – по Н. А. Зыкину (2004а).

ляет от 0.5 до 2 м по мощности и до 100 м по простиранию. Сближенные пласты группируются в залежи мощностью до 20 м и протяженностью до 400 м. Цепочки залежей вытягиваются на расстояние до 4 км. По падению рудная минерализация прослежена до глубины 800 м.

В современном эрозионном срезе продуктивная толща обнажается на нескольких участках, которые прослеживаются в виде двух субпараллельных зон: западной и восточной (рис. 4). В западной



Рис. 4. Схема геологического строения района Парнокского месторождения (по М. А. Шишкину и Н. Н. Герасимову (1995) с упрощениями)

1 – четвертичные пески, супеси, глины, галечник; 2 – кварцевые песчаники и алевролиты; 3 – углеродистые глинисто-кремнистые сланцы (харотская свита); 4 – известняки и углеродистые глинисто-кремнисто-известковистые сланцы (парнокская толща); 5 – рудные залежи; 6 – известковистые песчаники; 7 – пестроцветные гематитсодержащие кремнисто-глинистые сланцы; 8 – главные надвиги; 9 – другие разломы.

зоне месторождения расположены наиболее крупные участки Магнитный-1, Магнитный-2 и Усть-Пачвожский. Они приурочены к одному стратиграфическому уровню, имеют много общего в своем строении и, скорее всего, представляют собой деформированные фрагменты единого рудного горизонта. Продуктивные отложения здесь состоят из пластов железных и марганцевых руд, чередующихся с пропластками известняков и сланцев. Несмотря на периодическую повторяемость в разрезе, смену друг друга по латерали и наличие непосредственных контактов между собой, руды очень контрастны по составу: железные практически не содержат марганца и, наоборот, марганцевые характеризуются низкими концентрациями железа. Промежуточные по составу железомарганцевые руды в западной зоне месторождения не установлены. Объемные соотношения марганцевых и железных руд варьируют в широких пределах, но в целом оцениваются примерно как 1:1.

В восточной зоне месторождения (участки Восточный-1, -2, -3 и -4) размеры рудоносных залежей существенно меньше, чем в западной, а в строении продуктивных отложений присутствуют только марганцевые руды. Железная минерализация представлена главным образом рассеянной вкрапленностью пирита в рудах и вмещающих породах. Кроме того, на участке Восточный-4 выявлены карбонатные руды с сопоставимыми содержаниями железа и марганца.

Вопрос о том, являются ли рудоносные отложения западной и восточной зон месторождения одновозрастными (Шишкин, Герасимов, 1995) или их образование разделяет значительный временной интервал (Зыкин, 2004а) до сих пор остается открытым. Участки Дальний и Верхнепачвожский пока недостаточно изучены.

В районе месторождения осадочные толщи интенсивно деформированы. Многочисленные пликативные и дизъюнктивные нарушения ориентированы преимущественно в северо-восточном и меридиональном направлениях, согласно с общим простираем тектонической структуры Полярного Урала. Формирование большинства дислокаций происходило в позднем палеозое–раннем мезозое в эпоху уральской складчатости. Вместе с тем предполагается, что, по крайней мере, часть разломов заложена еще на самых ранних стадиях развития региона и изначально имеет конседиментационную природу.

В пределах месторождения фрагментарно развиты площадная и линейная коры выветривания, захватывающие рудоносную толщу на глубину до 70 м.

Глава 2 ПЕТРОГРАФИЯ РУДОНОСНЫХ МЕТАОСАДКОВ

Вмещающие породы

Среди вмещающих пород нами детально были изучены углеродистые глинисто-кремнисто-известковистые сланцы, представляющие наиболее типичные породы продуктивной толщи («фоновые осадки»), а также пелитоморфные известняки, непосредственно включающие в себя пласты железных и марганцевых руд.

Углеродистые глинисто-кремнисто-известковистые (или по другой номенклатуре *мусковит-кварц-кальцитовые*) **сланцы**. Это мелкозернистые породы с хорошо выраженной слоистой, слоисто-линзовидной, сланцеватой текстурой (фото 1, а, б). В породе ритмично чередуются белые кальцитовые, кварц-кальцитовые и обогащенные углеродистым органическим веществом темно-серые (до черных) кварц-мусковитовые слои и линзы. Их мощность – обычно 2–5 мм, достигает иногда до 10–15 мм. Кварц-мусковитовые слои имеют ярко выраженную сланцеватую, участками пloidчатую микротекстуру; структура лепидогранобластовая со средним размером зерен кварца порядка 5–30 мкм. Для кальцитовых слоев характерно мозаичное, гранобластовое строение, средний размер зерен около 30–50 мкм. В скоплениях кальцита проявлены следы уплотнения и механической деформации: кристаллы кальцита часто изогнуты, ориентированы максимальным удлинением согласно общей сланцеватости породы, обладают волнистым погасанием.

Обычно породообразующие минералы присутствуют в сопоставимых количествах, но встречаются также разновидности, обогащенные либо кальцитом, либо кварцем и мусковитом. При резком увеличении содержания кальцита порода переходит в известняк, а кварца и мусковита – соответственно в углеродистые глинисто-кремнистые сланцы. Последние по строению и составу аналогичны сланцам харотской свиты.

В сланцах постоянно присутствует тонкодисперсное углеродистое вещество, практически полностью сосредоточенное в кварц-мусковитовых слойках (содержание $C_{орг}$ в породе от 0.2 до 3.5 масс.%, в среднем 1.7 масс.%). Именно к этим слойкам приурочена обильная вкрапленность пирита, количества которого в среднем составляют 1–3 об.%, достигая в отдельных участках до 10 об.%. Чаще всего минерал представлен мельчайшими (3–5 мкм в поперечнике) изометричными зернами, которые собраны в цепочки, слагают линзовидные обособления (до 5 мм мощностью) или хаотично рассеяны в породе. Но нередко встречаются участки с хорошо ограненными кубическими кристаллами пирита, размер которых достигает 1–2 мм в поперечнике. Такие кристаллы обычно имеют пойкиловидное строение: содержат большое количество мельчайших включений вмещающих минералов. Изредка пирит образует сростки с магнетитом.

Кроме того, в кварц-мусковитовых слойках присутствуют мелкие (10–50 мкм в поперечнике) зерна титанита, калиевого полевого шпата, альбита, апатита и рутила. Общее количество перечисленных минералов составляет около 1–3 об.%. Для кальцитовых слоев характерны скопления пластинчатых кристаллов стильномелана, содержание которых в некоторых образцах достигает 3–7 об.%.

В мусковит-кварц-кальцитовых сланцах изредка наблюдаются линзовидные выделения *кальцит-кварц-гриналитовой* породы. Размеры таких линз достигают нескольких сантиметров по удлинению при мощности до 3 см. В образцах они заметны по насыщенному темно-зеленому цвету и массивной текстуре. В шлифах отчетливо проявлена комковатая структура породы (фото 1, в). Основная масса сложена изометричными по форме глобулями гриналита размером около 100 мкм в поперечнике, сцементированными микрозернистой кварц-кальцит-гриналитовой массой. В породе широко развиты слойки и линзы тонкодисперсного углеродистого вещества, обволакивающие глобулярные скопления гриналита (фото 1, г). К ним приурочены обильные выделения микрозернистого пирита, количества которых здесь достигают 50 об.%. Общая концентрация пирита в породе составляет примерно 2–3 об.%. Кроме того, в качестве второстепенных минералов в кальцит-кварц-гриналитовых агрегатах присутствуют сидерит и миннесотаит.

Гриналитовые породы характерны для многих осадочных месторождений железа, испытывавших низкоградный метаморфизм в восстановительных условиях (James, 1954; Grubb, 1971; French, 1973;

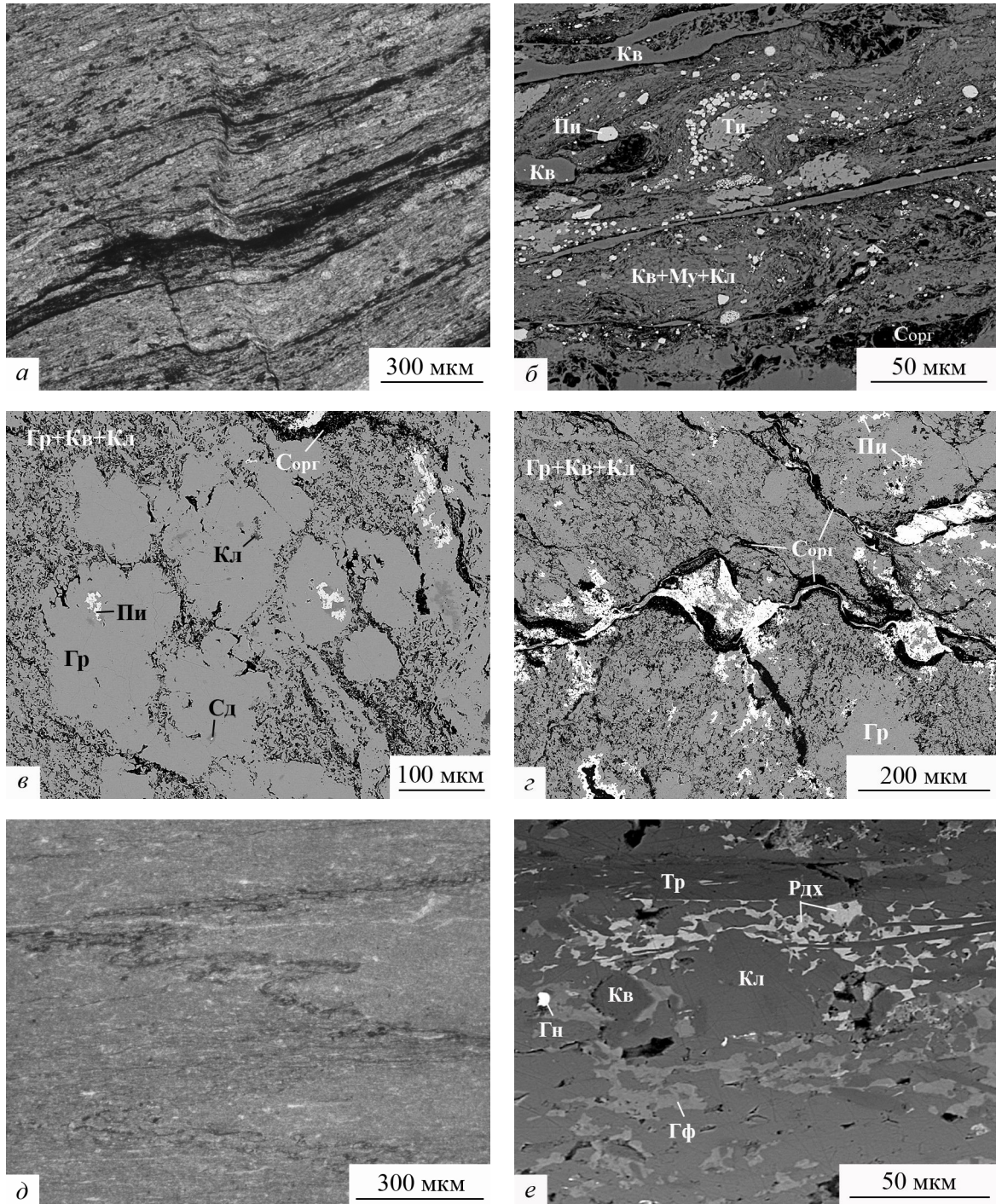


Фото 1. Рудовмещающие породы

Фотографии: *a* и *д* – шлифов без анализатора, *б-г* и *е* – аншлифов в обратно-отраженных электронах. *Породы*: *a, б* – углеродистый глинисто-кремнисто-известковый сланец: *a* – общий вид породы, светло-серая масса сложена преимущественно кварцем и кальцитом, черные слои – кварцем и мусковитом, окраска обусловлена примесью тонкодисперсного углистого вещества, *б* – фрагмент кварц-мусковитового слоя с углистым веществом и вкрапленностью пирита и титанита; *в, г* – кальцит-кварц-гриналитовая порода (прослой в глинисто-кремнисто-известковистом сланце): *в* – комковатая структура породы с глобулами гриналита, сцементированными микрозернистой кварц-кальцит-гриналитовой массой, *г* – линзовидные выделения углеродистого органического вещества (черное) с включениями пирита (белые) в кварц-кальцит-гриналитовой массе; *д, е* – пелитоморфный известняк: *д* – общий вид породы: на сером фоне микрозернистого кальцита видны прерывистые глинистые (кварц-мусковитовые) слои с примесью углистого органического вещества, *е* – фрагмент слоя с вкрапленностью родохрозита, гиалофана, галенита и тремолита. *Минералы*: Кв – кварц, Кл – кальцит, Рдх – родохрозит, Сд – сидерит, Тп – титанит, Гр – тремолит, Гр – гриналит, Му – мусковит, Гф – гиалофан, Пп – пирит, Гн – галенит, Сорг – углеродистое органическое вещество. *Номера образцов*: *a, б* – В2-2, *в, г* – В1-9/2, *д, е* – М1-1/20. *Участки месторождения*: *a, б* – Восточный-2, *в, г* – Восточный-1, *д, е* – Магнитный-1.

Goldich, 1973; Klein, 1973, 2005; Perry e. a., 1973; Мейнард, 1985; Evans, Guggenheim, 1988; Минералы, 1992; Tsikos, Moore, 1997; Rasmussen e. a., 1998, и др.). В обогащенных железом осадках гриналит образуется за счет литификации (коагуляции) обводненной аморфной Fe–Si массы (возможно, геля). Комковатая форма выделений гриналита на Парнокском месторождении, а также состав и строение кальцит-кварц-гриналитовых агрегатов в целом хорошо согласуются с этой моделью. Наличие здесь гриналитовых скоплений свидетельствует о том, что в отдельных участках глинисто-кремнисто-известковистых отложений иногда накапливались избыточные по отношению к фоновым осадкам количества железа. Причем в данном случае скорость седиментации железо-кремнистых илов превышала скорость поступления терригенного материала – главного поставщика алюминия. Одним из наиболее вероятных источников дополнительного железа могли быть просачивающиеся на морское дно гидротермальные растворы. Вместе с тем гриналитовые прослои редки и имеют небольшие размеры. Следовательно, процесс обогащения «фоновых осадков» железом был эпизодическим и не захватывал большие территории.

Известняки. Это темно-серые плотные породы с тонкой линзовидно-слоистой, местами сланцеватой текстурой. Основной объем сложен массивным, однородным по строению или, реже, неявно-полосчатым агрегатом пелитоморфного кальцита, ритмично переслаиваемым с тончайшими (доли миллиметра по мощности) глинистыми прослоями (фото 1, д). Количество глинистого материала не превышает 10 об.%, он представлен смесью мусковита, хлорита и кварца. Для известняков характерно постоянное присутствие тонкодисперсного углеродистого вещества (содержания $C_{орг}$ в породе 0.5–0.6 масс.%), сосредоточенного преимущественно в глинистых слоях.

В качестве второстепенного минерала (не более 3–5% от объема породы) в известняках иногда присутствует тремолит. Обычно он образует сноповидные сростки игольчатых кристаллов размером до 200 мкм по удлинению, более или менее равномерно рассеянные в кальцитовой массе. Кроме того, волокна тремолита группируются в тончайшие слойки, ориентированные согласно общей полосчатости породы. Среди акцессорных минералов установлены калиевый полевой шпат, гиалофан, титанит, пирит, галенит, апатит, а также содержащие изоморфную примесь цинка родохрозит ($Mn_{0.85}Ca_{0.09}Zn_{0.06}Fe_{1.00}(CO_3)$) и марганцевый кальцит ($Ca_{0.61}Mn_{0.35}Zn_{0.04}CO_3$). Карбонаты марганца развиты не повсеместно, а лишь в пределах отдельных маломощных слойков известняка (фото 1, е). Здесь родохрозит представлен неправильными по форме обособлениями, выполняющими пространство между зернами кальцита. Обычно к этим же слоям приурочены скопления мельчайших зерен гиалофана и галенита. Необходимо также отметить, что примесь марганца (в среднем 3 моль.% $MnCO_3$) постоянно фиксируется в составе породообразующего кальцита.

В известняках проявлены элементы пластической деформации, выраженные в косом по отношению к слоистости смещении глинистых слойков, их изгибах, разрывах и т. п.

Таким образом, рудовмещающие сланцы и известняки имеют общие черты строения. Все породы представляют собой однородные тонкозернистые и тонкослоистые породы; они не содержат реликтов бентосной и другой фауны, обогащены рассеянным органическим веществом, для углеродистых разновидностей типична обильная пиритовая вкрапленность. Подобные отложения должны были накапливаться на удалении от крупных участков суши (источника грубообломочного материала), при спокойном гидродинамическом режиме, в периодически возникающих анаэробных обстановках, сопровождающихся сероводородным заражением иловых и придонных вод. Такие обстановки обычно характерны для относительно замкнутых впадин морского дна, в пределах которых ослаблена вертикальная циркуляция водных масс. Концентрации углеродистого органического вещества в карбонатных породах (известняках, а также слойках сланцев) заметно ниже, чем в глинисто-кремнистых (сланцах в целом, а также кварц-мусковитовых слойках сланцев). Следовательно, либо осаждение карбонатов происходило быстрее накопления фонового биогенного и терригенного веществ, что приводило к разубоживанию органического вещества осадка, либо карбонатные илы образовывались в периоды развития кислородной обстановки. Возможно также совмещение этих вариантов.

Железные и марганцевые руды

В железных и марганцевых рудах четко выделяются два типа минеральных ассоциаций, различающихся по составу, характеру локализации и условиям генезиса (табл. 1): ассоциации пород основного объема залежей, образовавшиеся в ходе захоронения и регионального метаморфизма рудоносных отложений; ассоциации приповерхностных гипергенных минералов.

Ассоциации пород основного объема залежей

Железные руды. По минералогии и строению они крайне однообразны. В их составе резко преобладает магнетит, содержания которого составляют от 70 до 98 об.%. В качестве главных мине-

Главные минералогические разновидности руд Парнокского месторождения

| Рудный элемент | Генетические типы руд | | | |
|----------------|-------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------|-----------------------|
| | Метаморфизованные рудоносные осадки | | Гипергенные новообразования | |
| | Минералогические группы руд | Главные минералы | Минералогические группы руд | Главные минералы |
| Железо | Оксидные | Магнетит | Оксидные | Гётит |
| | Оксидно-силикатные | Магнетит, гриналит | | |
| Марганец | Оксидно-карбонатные | Пиррохроит, гаусманнит, родохрозит | Оксидные | Криптомелан, вернадит |
| | Карбонатные | Родохрозит | | |
| | Карбонатно-силикатные | Тефроит, кариопилит, родохрозит | | |

ралов присутствуют также силикаты железа – гриналит и ильваит, с увеличением доли которых оксидные магнетитовые руды постепенно переходят в оксидно-силикатные. Однако последний тип руд редок для Парнокского месторождения, основные запасы железа здесь сосредоточены в составе магнетита. Среди второстепенных и аксессуарных минералов железных руд нами диагностированы мусковит, грюнерит, барит и кальцит. В рудах присутствует углеродистое органическое вещество. Предыдущие исследователи (Герасимов и др., 1999, и др.) дополнительно отмечали также наличие небольших количеств (первые проценты от объема породы) стилипномелана, шамозита, миннесотаита и сидерита, а также единичные зерна самородной платины, пирита, марказита, арсенопирита, халькопирита, пирротина, сфалерита, галенита, маггемита и гематита.

Цвет руд черный. Текстура чаще всего однородная массивная, сформированная в результате быстрого накопления осадка. Значительно реже наблюдаются участки с неясно-полосчатыми, комковатыми, почковидно-колломорфными и брекчиевидными текстурами. Иногда в поздних трещинах развивается друзовый агрегат мелких (2–3 мм в поперечнике) октаэдрических кристаллов магнетита. Структура руд микрозернистая, местами сферолитовая (фото 2). Для разновидностей с повышенным содержанием силикатов характерны пятнистые микротекстуры, обусловленные неравномерным распределением изометричных, линзовидных или неправильных по форме скоплений микрозернистого магнетита, погруженных в ильваит-гриналитовую матрицу. Внешняя часть магнетитовых обособлений часто имеет сферолитовую структуру. Органическое углеродистое вещество, как правило, сконцентрировано в составе тончайших причудливо изогнутых прослоев, близких по своей морфологии к стилолитовым швам.

В целом состав и строение магнетитовых руд довольно типичны для многих осадочных месторождений, испытавших низкоградный метаморфизм в восстановительных условиях (James, 1954; Flaschen, Osborn, 1957; Lepp, Goldich, 1964; Grubb, 1971; French, 1973; Goldich, 1973; Klein, 1973, 2005; Perry e. a., 1973; Мейнард, 1985; Evans, Guggenheim, 1988; Минералы, 1992; Tsikos, Moore, 1997; Rasmussen e. a., 1998, и др.). Но в отличие от других объектов обращает на себя внимание почти исключительно магнетитовый состав руд с очень небольшой примесью силикатов и карбонатов.

Марганцевые руды. Это микро-, мелкозернистые породы (средний размер зерен минералов от 10 до 30 мкм) преимущественно слоистой, линзовидно-полосчатой текстуры с ритмичным чередованием агрегатов разных минерального и химического составов. Встречаются также массивные, пятнистые и прожилково-сетчатые текстуры. В рудах нередки прослои вмещающих известняков. По набору главных минералов среди марганцевых руд выделяют следующие группы, связанные друг с другом взаимными переходами: 1) оксидно-карбонатные, 2) карбонатные и 3) карбонатно-силикатные. В западной зоне месторождения установлены все три группы марганцевых руд, в восточной – резко преобладают карбонатные руды (табл. 2).

Оксидно-карбонатные руды редки на месторождении, но очень важны для понимания его генезиса. Они представляют собой наименее измененные постседиментационными процессами марганцевоносные отложения. В рудных пластах оксидно-карбонатные руды сохраняются лишь в виде небольших реликтовых фрагментов среди карбонатных и карбонатно-силикатных руд.

Главными минералами оксидно-карбонатных руд являются гаусманнит, пиррохроит, родохрозит и марганцевый кальцит. В качестве второстепенных и аксессуарных минералов диагностированы якобит, кутнагорит, аллеганит, тефроит, клинохлор, кариопилит, келлиит, циркон, барит и апатит. Кроме

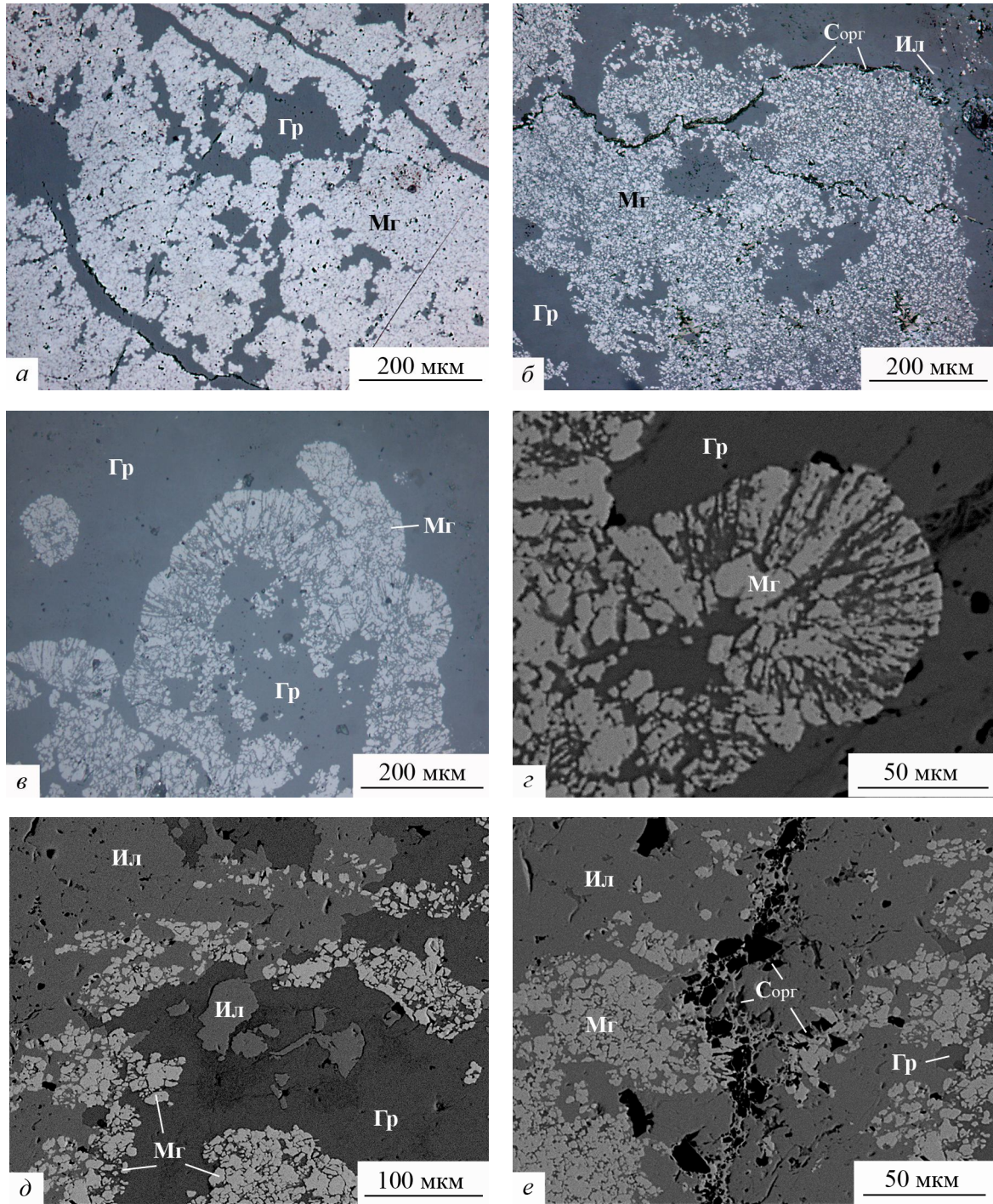


Фото 2. Оксидные и оксидно-силикатные железные руды

Фотографии: *a–в* – шлифов в отраженном свете без анализатора, *г–е* – шлифов в обратно-отраженных электронах. Руды: *a, б* – микрозернистый комковатый агрегат гриналита и магнетита: *a* – с преобладанием магнетита, *б* – с сопоставимыми количествами магнетита и гриналита; *в, г* – сферолиты магнетита в гриналитовой матрице; *д* – скопления микрозернистого магнетита в ильваит-гриналитовой массе; *е* – включения углеродистого органического вещества в ильваит-гриналит-магнетитовом агрегате. Минералы: Мг – магнетит, Гр – гриналит, Ил – ильваит, С_{орг} – углеродистое органическое вещество. Представлены фотографии образца М1–1/32, отобранного на участке Магнитный-1.

Распределение минералогических групп руд по участкам месторождения

| Участок | Рудный элемент | | | | | |
|-----------------------|-----------------------------|----------|----------|-----|---------|---------|
| | Железо | | Марганец | | | |
| | Минералогические группы руд | | | | | |
| | Ок (Мг) | Ок (Гёт) | Ок-Кар | Кар | Кар-Сил | Ок (Вр) |
| <i>Западная зона</i> | | | | | | |
| Магнитный-1 | + | + | + | + | + | + |
| Магнитный-2 | + | + | | + | + | + |
| Усть-Пачвожский | + | | | + | + | + |
| <i>Восточная зона</i> | | | | | | |
| Восточный-1 | | + | | + | | + |
| Восточный-2 | | + | | + | + | + |
| Восточный-4 | | + | | + | | + |

Примечание. Минералогические группы руд: Ок (Мг) – оксидные, магнетитовые, Ок (Гёт) – оксидные, гётитовые (гипергенные), Ок-Кар – оксидно-карбонатные, Кар – карбонатные, Кар-Сил – карбонатно-силикатные, Ок (Вр) – оксидные, вернадитовые (гипергенные). Жирными крестами выделены главные типы руд на данном участке, обычным – второстепенные, редкие.

того, предыдущие исследователи отмечали в составе данных руд фаялит и гагетит (Герасимов и др., 1999), но в наших образцах они не установлены.

Оксидно-карбонатные руды обладают темно-коричневым цветом и, как правило, линзовидно-полосчатой текстурой (фото 3). Основная масса сложена линзами родохрозит-гаусманнитового состава размером до 1 см в поперечнике, которые окаймляются ритмично-полосчатой массой, состоящей из чередования тонких (не более 1 мм по мощности) слоев, обогащенных либо пиррохромом и гаусманнитом, либо родохрозитом. Порода пористая, линзы и слои часто разделены цепочками тончайших каверн. Внутреннее строение рудных слоев отличается сложными и неоднозначно интерпретируемыми пространственно-возрастными соотношениями между главными минералами. Чаще всего родохрозит образует скопления округлых зерен, которые цементируются неправильными по форме выделениями гаусманнита и пиррохрома. Местами удается зафиксировать замещение пиррохрома гаусманнитом, но в других случаях явные реакционные взаимоотношения между этими минералами не наблюдаются.

Реже оксидно-карбонатные руды имеют пятнистую текстуру, обусловленную наличием в породе изометричных скоплений (2–5 см в поперечнике) практически мономинерального гаусманнита, скрепленных микрозернистой карбонатной массой. В составе цемента, помимо количественного преобладающего марганцовистого кальцита, установлены также кутнагорит и родохрозит. Здесь же обнаружены струйчатые выделения хлорита с включениями якобсита, аллеганита и барита. Руды рассекаются тонкими (порядка 1–3 мм) прожилками поздних карбонатов. Подобное пятнистое строение руды может быть в одинаковой мере обусловлено как желваковым (конкреционным) строением исходного осадка, так и процессами механической деформации (будинажа) метаморфизованных отложений.

Карбонатные руды являются главными для месторождения. Это плотные породы, на 80–95 об.% сложенные родохрозитом. К характерным второстепенным минералам относятся многочисленные силикаты марганца: тефроит, риббит, аллеганит, сонолит, спессартин, манганаксинит, родонит, карнопилит, фридделит, бементит, клинохлор, пеннантит и парсеттенсит, а также марганцевый кальцит, кутнагорит и в некоторых случаях (участок Восточный-4) марганцевый сидерит и кварц. Среди аксессуарных минералов диагностированы циркон, целезиан, келлиит, неотокит, якобит, пиррофанит, пирит, пирротин, сфалерит, галенит, алабандин, миллерит, никелин, герсдорфит, акантит, апатит, барит и др. При увеличении содержания силикатов карбонатные руды постепенно переходят в также широко развитые здесь карбонатно-силикатные. Очевидно, что большая часть силикатов марганца кристаллизовалась в процессе низкоградного метаморфизма (метатегнеза). В то же время карбонаты образуются на более ранних стадиях литогенеза, о чем свидетельствует строение родохрозитовых агрегатов.

По особенностям структур и текстур среди карбонатных руд выделяются несколько разновидностей, отражающих разную степень постседиментационных (диа- и/или катагенетических) преобразований металлоносных отложений (фото 4–6). Первая разновидность руд – это темно-серая порода с типичными для слабоизмененных карбонатных осадков микрозернистой, пелитоморфной и комковатой структурами и хорошо выраженными тонкослоистой, тонкой линзовидно-слоистой текстурами. Толщина отдельных слоев варьирует от долей миллиметра до первых миллиметров. Слоистость породы четко подчеркивается распределением в породе тонкодисперсного органического ве-

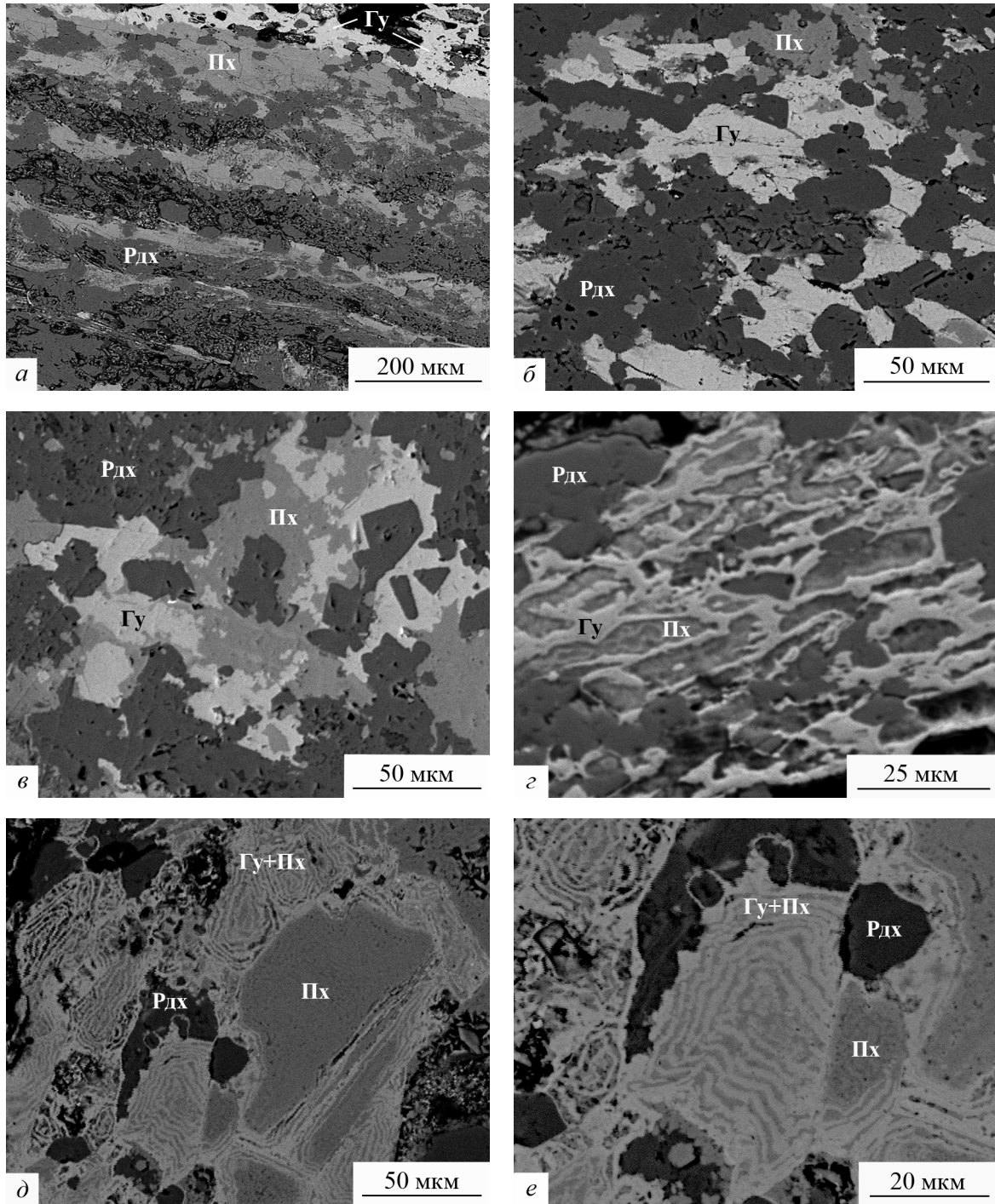


Фото 3. Оксидно-карбонатные марганцевые руды

Фотографии аншлифа в обратно-отраженных электронах. Пирохроит-гаусманнит-родохрозитовая руда: *a* – общий вид полосчатого агрегата (черные участки – поры); *б-е* – фрагменты строения породы: *б-в, г* – пятнистые микроструктуры, обрастание родохрозита гаусманнитом и пирохроитом, *д, е* – концентрически-зональные пирохроит-гаусманнитовые сростки заполняют пространство между зернами родохрозита и пирохроита (*д* – общий вид агрегата, *е* – деталь). *Минералы:* Рдх – родохрозит, Пх – пирохроит, Гу – гаусманнит. Представлены фотографии образца М1–1/14, отобранного на участке Магнитный-1.

щества (содержание $C_{орг}$ в рудах от 0.03 до 1.42 масс.%, в среднем 0.60 масс.%) и, кроме того, ритмичным чередованием линз карбонатных и силикатно-карбонатных агрегатов.

В строении второй разновидности руд хорошо отражены процессы перекристаллизации осадочного субстрата. Руды обладают светло-серой или бледно-розовой окраской, линзовидно-полосчатой и неясно-полосчатой текстурами. Толщина отдельных слоев и линз в них около 5–10 мм, они не всегда четко оконтурены и постепенно переходят в общую массу с неясно выраженным полосчатым строением. Реликты исходной слоистости в таких рудах узнаются по ориентировке скоплений органического вещества и слоистых силикатов, прежде всего хлорита. Структура руд неоднородная, обусловленная процессами собирательной перекристаллизации микрозернистого карбоната. Основная масса породы сложена микрогранобластовыми, мозаичными или, особенно часто, сферолитовыми агрегатами родохрозита, среди которых изредка наблюдаются фрагменты микрозернистого протолита. Обычно состоящие из тончайших волокон сферолитовые агрегаты родохрозита формируются в процессе диагенеза марганцевоносных отложений при высоком пересыщении порового раствора. Они часто встречаются в осадочных марганцевых рудах, не затронутых или слабо затронутых процессами регионального метаморфизма. Глубокие метаморфогенные преобразования приводят к вытеснению сферолитов более крупнозернистым мозаичным агрегатом родохрозита. Присутствие карбонатных сферолитов в парнокских рудах служит одним из наиболее ярких свидетельств диагенетического происхождения родохрозита. Одновременно с перекристаллизацией родохрозита в рудах происходит укрупнение индивидов и ассоциирующих с ним силикатов. Это особенно хорошо заметно на слоистых силикатах (хлорите, фриделите и парсеттенсите), которые часто формируют скопления хорошо оформленных и относительно крупнопластинчатых индивидов.

В тонкослоистых и линзовидно-полосчатых рудах часто хорошо видны стилолитовые текстуры (фото 7). Причем именно к стилолитовым швам приурочены черные скопления тонкодисперсного углеродистого вещества, а также кварца, хлорита с вкрапленностью циркона, пиррофанита и апатита – типичная ассоциация, маркирующая наличие в исходных осадках песчано-глинистых пропластков.

Наконец, третья разновидность карбонатных руд представлена массивными или неравномерно пятнистыми породами светло-серого цвета без ясно выраженной слоистости или полосчатости. Для них очень характерны сферолитовые или «паркетные» структуры, сформированные расщепленными агрегатами тонковолокнистого родохрозита (неполными сферолитами). Наблюдаются также и гранобластовые структуры, часто с зубчатым очертанием зерен карбоната. Слабая пятнистость руд обусловлена незакономерным распределением второстепенных силикатов (в основном тефроита). В рудах иногда обнаруживаются микробрекчиевидные (блочные) текстуры, когда небольшие (примерно 3–10 мм в поперечнике) угловатые блоки родохрозита сцементированы сеткой тонких (первые миллиметры) жилок слоистых силикатов (хлорита, фриделита и парсеттенсита). Такие блочные текстуры в породе развиты незакономерно, без видимой связи с участками явных механических деформаций рудных тел. Смещение блоков друг относительно друга очень небольшое, их внутренняя структура чаще всего сферолитовая, причем сферолиты родохрозита в пределах каждого блока не несут следов дробления, силикатные прожилки не пересекают сферолитовые агрегаты, а скрепляют их. Из этих наблюдений следует, что микробрекчиевидные структуры, скорее всего, возникли в процессе диа- или катагенеза в результате неравномерного уплотнения, дегидратации и дегазации осадка. Наряду с рассмотренными диагенетическими текстурами в породах присутствуют и более поздние прожилки, а также прожилко-сетчатые участки, наложенные на уже образовавшуюся породу.

Таким образом, структуры карбонатных руд свидетельствуют о следующем. Во-первых, основная масса карбонатов сформировалась в процессе диагенеза марганцевоносного осадка. Вероятнее всего, карбонаты образовывались за счет осадочных оксидов марганца, измененные в ходе литогенеза реликты которых сохранились в виде гаусманнита и пиррохрита в составе редких для месторождения оксидно-карбонатных руд. Во-вторых, степень перекристаллизации карбонатов (в первом приближении – уровень постседиментационных преобразований осадка) разная даже в смежных участках одного и того же рудного пласта. Скорее всего, это обусловлено неоднородным составом исходного осадка. Переход от тонкослоистых руд к неясно-полосчатым и далее к массивным обусловлен многократно повторенными процессами локального растворения и осаждения карбонатов, происходившими в ходе диа- и/или катагенеза осадка. С более поздними процессами метагенеза связано образование участков с гранобластовыми структурами. Вместе с тем хорошая сохранность в карбонатных рудах диа-, катагенетических структур и наличие реликтов оксидного протолита свидетельствуют о низкой степени метаморфизма (метагенеза) марганцевоносных отложений.

Карбонатно-силикатные руды – это руды, сложенные силикатами более чем на 20 об.%. Чаще всего силикаты составляют от 40 до 60 об.%, но иногда их количество достигает 90 об.%. Среди силикатов преобладают тефроит, марганцевые гумиты (риббеит, аллеганит и сонолит), спессаргин, ка-

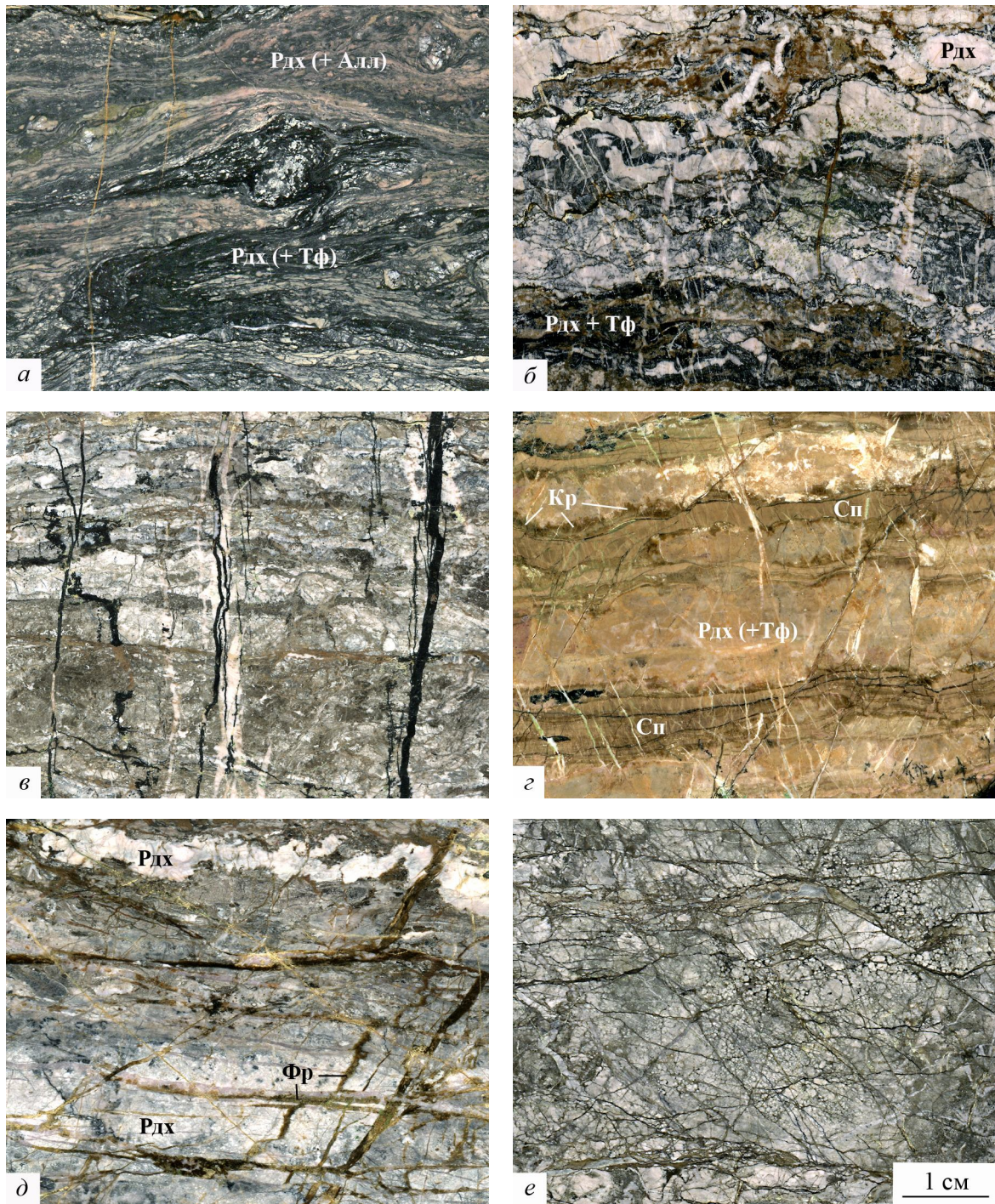


Фото 4. Карбонатные марганцевые руды

Фотографии образцов выполнены в одном масштабе. *Текстуры руд:* а – тонко-, линзовидно-слоистая (черные слои – углеродистое органическое вещество); б – линзовидно-полосчатая с тонкими стилолитовыми швами (черные) на границе родохрозитовых линз, стилолитовые швы выполнены углеродистым органическим веществом, кварцем и клинохлором; в – неясно полосчатая, переходящая в массивную (светлые прожилки – родохрозит, черные – гипергенные оксиды марганца); г – полосчатая, строение породы создается слоями микрзернистого спессартина, чередующимися со слоями родохрозита массивной текстуры; д – массивная с участками прожилково-сетчатой; е – микробрекчиевидная. *Минералы:* Рдх – родохрозит, Тф – тефроит, Алл – аллеганит, Сп – спессартин, Кр – кариопилит. *Номера образцов:* а – М1-1/1, б – К-256/5, в – М1-1/6, г – М1-1/13е, д – К-256/6, е – К-18/10-1. *Участки месторождения:* а, в, г – Магнитный-1, б, д, е – Восточный-2.

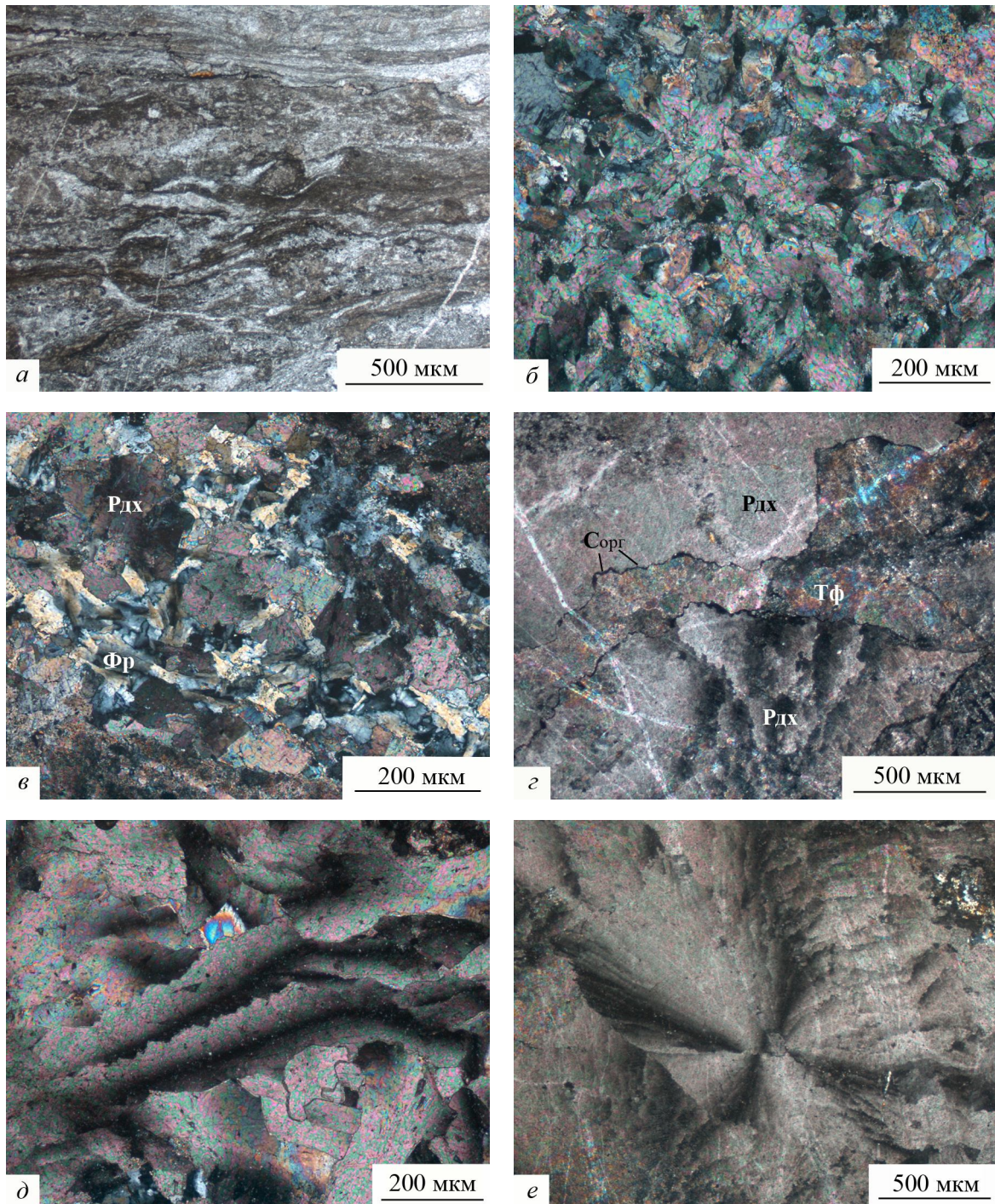


Фото 5. Карбонаты марганцевых руд

Фотографии шлифов: *а* – без анализатора, *б-е* – николи скрещены. *а* – агрегат родохрозита комковатой пелитоморфной структуры и тонкополосчатой текстурой; *б* – агрегат родохрозита гранобластовой зубчатой структуры; *в* – неправильные по форме зерна родохрозита, сцементированные таблитчатыми кристаллами фриделита; *г* – порода неоднородной структуры: верхняя часть кадра – скопления изометричных зерен родохрозита, нижняя – веерообразный агрегат расщепленных зерен родохрозита, в центре кадра видны тонкие стилолитовые швы, выполненные тонкодисперсным органическим веществом, которые разграничивают участки родохрозита с разными текстурами, между швами виден участок развития тефроита; *д* – «паркетный» агрегат расщепленных зерен родохрозита; *е* – сферолитовый агрегат родохрозита. *Минералы:* Рдх – родохрозит, Тф – тефроит, С_{орг} – углеродистое органическое вещество. *Номера образцов:* *а* – М1–1/1, *б* – М2–4, *в, д* – К–256/6, *г, е* – К–256/5. *Участки месторождения:* *а* – Магнитный-1, *б* – Магнитный-2, *в-е* – Восточный-2.

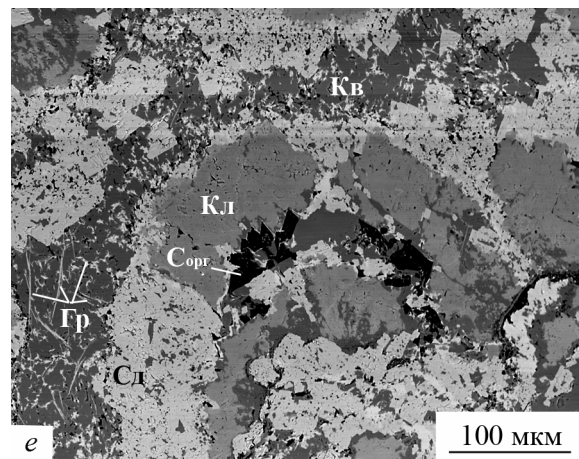
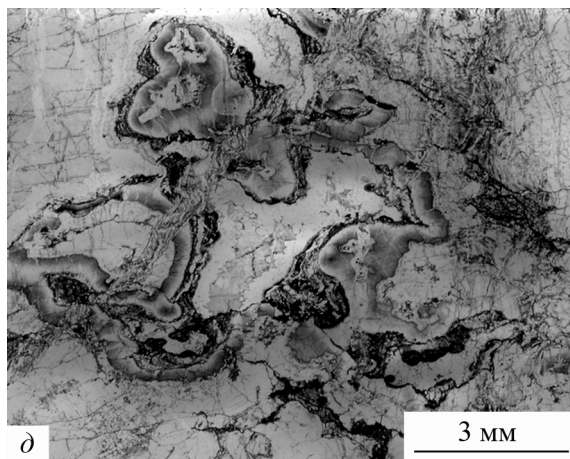
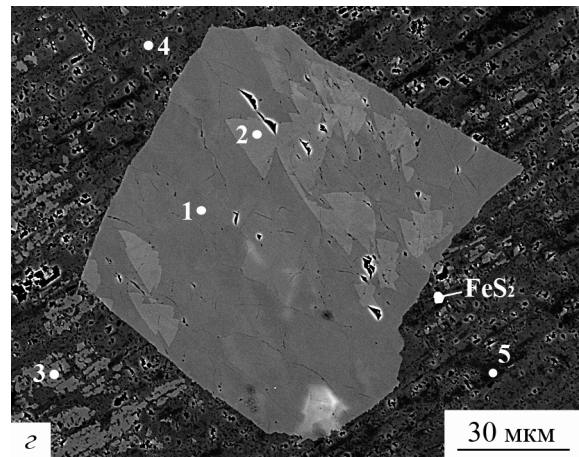
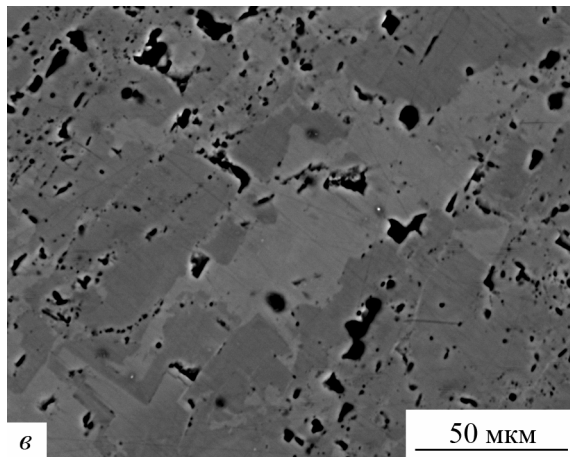
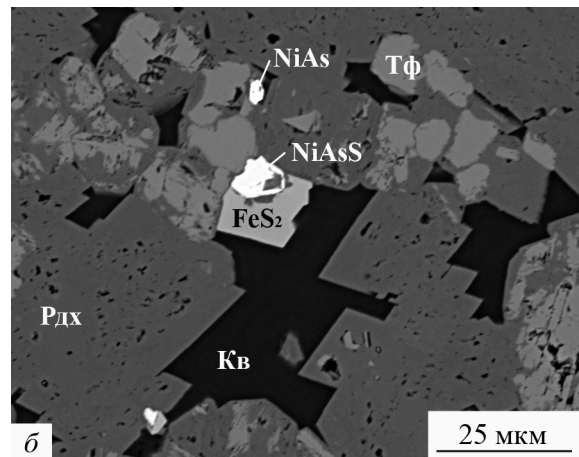
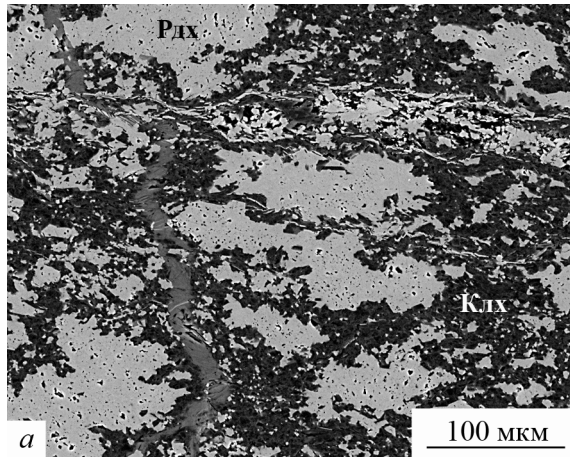


Фото 6. Карбонаты марганцевых руд

Фотографии: *а-г, е* – аншлифов в обратно-отраженных электронах, *д* – образца. *а* – общий вид линзовидно-слоистой родохрозитовой руды: светлые участки – родохрозит, темно-серая масса – марганцовистый клинохлор с включениями фриделита, серый прожилок – клинохлор с более высоким содержанием железа, чем в хлорите из основной массы; *б* – ромбовидные кристаллы родохрозита на участке перекристаллизации микрозернистой карбонатной массы, фрагмент родохрозитовой руды; *в* – масса микрозернистого карбоната, сложенная мозаичным агрегатом родохрозита разного состава: светлые участки обогащены марганцем ($Mn_{0.95}Ca_{0.03}Fe_{0.02}CO_3$), темные – кальцием ($Mn_{0.80}Ca_{0.13}Fe_{0.04}Mg_{0.03}CO_3$), черные – поры, фрагмент родохрозитовой руды; *г* – угловатый агрегат родохрозита в массе, сложенной неоднородными по составу карбонатами, цифрами отмечены карбонаты с разным соотношением Ca/Mn: 1 – ($Mn_{0.78}Ca_{0.22}CO_3$), 2 – ($Mn_{0.92}Ca_{0.08}CO_3$), 3 – ($Mn_{0.66}Ca_{0.34}CO_3$), 4 – ($Mn_{0.53}Ca_{0.47}CO_3$), 5 – ($Mn_{0.32}Ca_{0.62}Fe_{0.06}CO_3$), изометричные черные точки – поры, фрагмент родохрозитовой руды; *д, е* – концентрически-зональные сростки кальцита ($Ca_{0.63}Mn_{0.22}Mg_{0.09}Fe_{0.06}CO_3$) и сидерита ($Fe_{0.54}Mn_{0.40}Mg_{0.04}Ca_{0.02}CO_3$): *д* – общий вид образца, *е* – деталь строения, фрагмент кварц-родохрозитовой руды. *Минералы*: Рдх – родохрозит, Кл – кальцит, Сд – сидерит, Тф – тейфройт, Клх – клинохлор, Гр – гриналит, Кв – кварц, FeS₂ – пирит, NiAs – никелит, NiAsS – герсдорфит, С_{орг} – углеродистое органическое вещество. *Номера образцов*: *а* – К-25Б/5-5, *б* – М1-1/6, *в* – К-256/5роз, *г* – К-25Б-8, *д, е* – К-29. *Участки месторождения*: *а, в, г* – Восточный-2, *б* – Магнитный-1, *д, е* – Восточный-4.

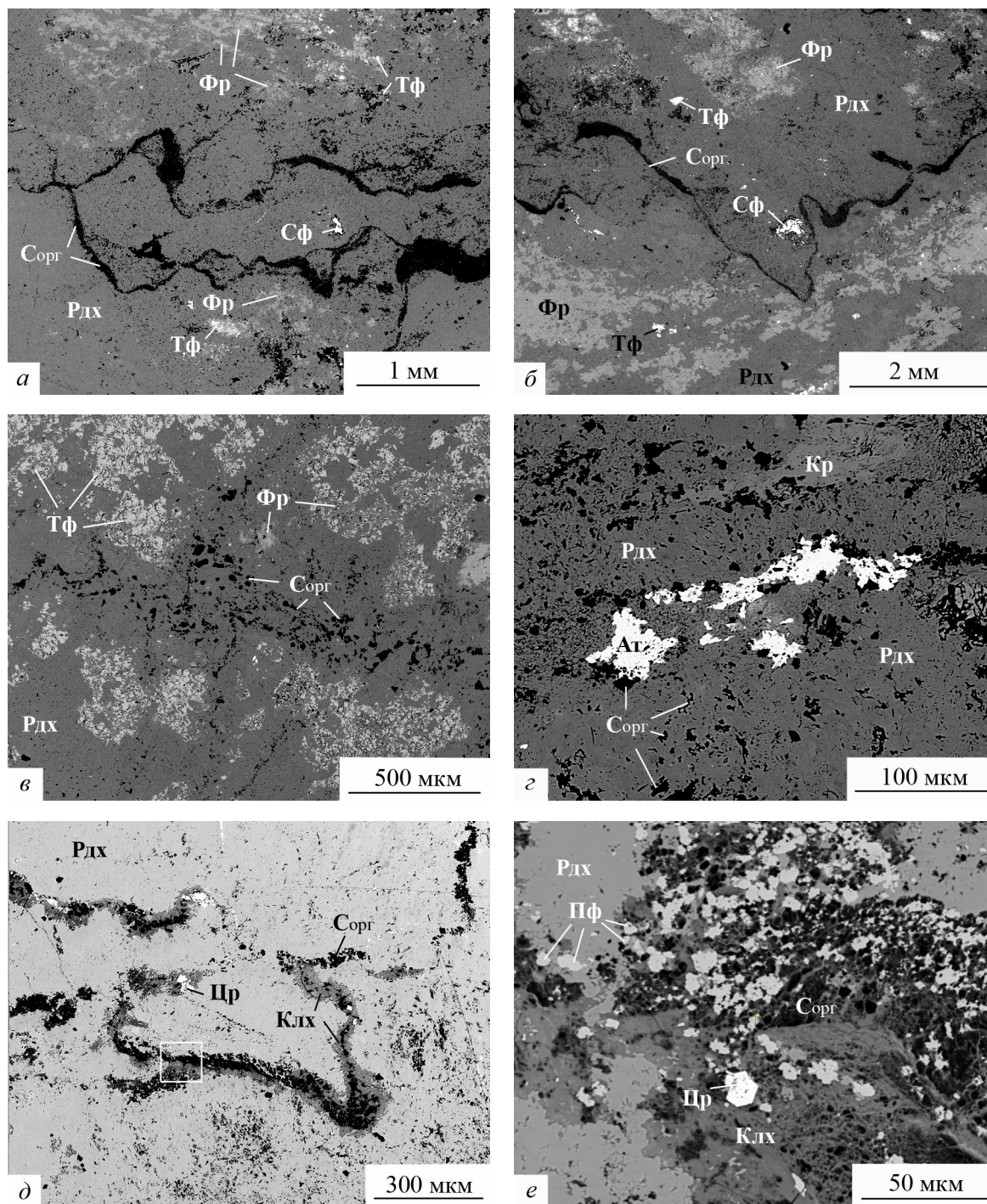


Фото 7. Карбонатные марганцевые руды

Фотографии аншлифов в обратно-отраженных электронах. Представлены фрагменты участков родохрозитовой руды со стилолитовыми швами, выполненными тонкодисперсным углеродистым веществом (черное): *а, б* – общий вид породы и типичная морфология стилолитовых швов; *в* – скопления углеродистого вещества в порах, вытянутых вдоль стилолитового шва; *г* – зерна алланита (белые), приуроченные к скоплениям органического вещества; *д, е* – стилолитовый шов, заполненный органическим веществом и клинохлором с многочисленными включениями циркона и пирофанита: *д* – общий вид, *е* – деталь строения шва, отмеченная на *д* белой рамкой. *Минералы:* Тф – тейфрит, Цр – циркон, Ат – алланит, Кр – кариопилит, Фр – фриделит, Клх – клинохлор, Рдх – родохрозит, Пф – пирофанит, Сорг – тонкодисперсное органическое вещество. *Номера образцов:* *а, б, г* – К-12, *в* – М2-4, *д, е* – К-256/5. *Участки месторождения:* *а, б, г, д, е* – Восточный-2, *в* – Магнитный-2.

риопилит и родонит, остальные встречаются в меньших количествах. Из карбонатов наиболее распространен родохрозит, менее типичен марганцовистый кальцит и совсем редок кутнагорит.

Количественные соотношения минералов в данных рудах очень неравномерны и сильно варьируют от образца к образцу. На практике конкретную горную породу целесообразно называть по 2–3 главным минералам. Такой способ прост и дает ясное представление о составе породы. Но возможное количество минералогических разновидностей руд может быть достаточно большим. Чтобы избежать этого, приходится искусственно ограничиваться несколькими терминами. Так, на Парнокском месторождении по набору главных минералов выделяются следующие ведущие разновидности карбонатно-силикатных руд (в названиях минералы перечислены по мере увеличения их количества в породе): 1) кариопилит-тефроит-родохрозитовая ± сонолит ± аллеганит ± риббит ± спессартин ± бементит ± кутнагорит ± кальцит; 2) родохрозит-спессартин-кариопилитовая ± тефроит ± бементит ± родонит ± кальцит; 3) тефроит-кариопилит-родонитовая ± родохрозит ± кальцит ± спессартин ± парсеттенсит ± манганаксинит ± кварц. Наиболее распространенными на месторождении являются кариопилит-тефроит-родохрозитовые руды.

В соответствии с вариациями минерального состава изменяется и окраска руд: тефроитовые скопления имеют серый цвет, спессартиновые – желто-коричневый или реже светло-зеленый, кариопилитовые – насыщенный коричневый, родонитовые – розовый, карбонатные – белый и светло-бежевый.

Для карбонатно-силикатных руд характерны слоистые, линзовидно-полосчатые (реликтивно-слоистые), а также пятнистые и массивные текстуры (фото 8). Отдельные слои обычно имеют мощность от 5 до 15 мм и различаются качественным и/или количественным минеральным составом. Особенно эффектно полосчатое строение руд подчеркивается субпараллельной ориентировкой линз и прослоев спессартиновых агрегатов, имеющих микрослоистое внутреннее строение. Нередко слои разделены тонкими стилолитовыми швами, заполненными тонкодисперсным углистым веществом. В рудах проявлены следы механических деформаций: смещение слоев друг относительно друга, тонкая складчатость, пloyчатость, будинаж, брекчирование, развитие участков с прожилково-сетчатой текстурой, создаваемой сегрегационными прожилками.

В карбонатно-силикатных рудах наблюдаются две возрастные группы структур. На ранних стадиях метабазиса новообразованные тонкозернистые массы силикатов наследуют структуры осадочного протолита: микрoзернистую, комковатую, колломорфную и спутанно-волокнистую и т. п. Позднее такие агрегаты вытесняются более совершенными, крупнозернистыми обособлениями с мозаичной, grano- и гетерогранобластовой структурами. При этом структурный облик конкретной породы зависит от набора слагающих ее минералов. Так, для родохрозитовых скоплений типичны пелитоморфные, комковатые, микрогранобластовые, мозаичные и сферолитовые структуры, аналогичные структурам в собственно карбонатных рудах. Кариопилитовые обособления обладают спутанно-волокнистым строением. Как правило, они рассекаются множеством тончайших прожилков карбоната и бементита. Структуры тефроитовых и гумитовых выделений изменяются от микрoзернистых фарфоровидных и колломорфных с неясно очерченными границами плохоокристаллизованных микроскопических индивидов до более или менее хорошо сформированных мозаичных гранобластовых и, реже, гетерогранобластовых. Существенно спессартиновые агрегаты всегда имеют микромозаичную структуру и микрополосчатую текстуру. У родонита обычно наблюдается гетерогранобластовая структура, а у скоплений бементита – параллельно-шестоватая.

Таким образом, все разновидности марганцевых руд имеют близкие структуры и текстуры, более или менее хорошо сохраняющие характерные особенности строения исходных осадочных пород. В рудах преобладают ритмично-слоистые, линзовидно-полосчатые текстуры, причем ориентировка полосчатости здесь всегда совпадает с направлением слоистости рудоносной толщи в целом. Местами наблюдается переслаивание руд и вмещающих их известняков. В рудах широко развиты стилолитовые швы – отличительный признак осадочных карбонатных пород. Участки с пятнистыми текстурами, по крайней мере в части случаев, можно интерпретировать как преобразованные фрагменты желваковых (конкреционных) горизонтов рудоносных отложений. Вместе с тем в рудах четко проявлены и признаки интенсивных постседиментационных преобразований. Минеральный состав руд сформировался в ходе захоронения и регионального метаморфизма рудоносных отложений. Изменения проявлены также и в структурно-текстурном облике пород. В целом строение и состав марганцевых руд типичны для слабометаморфизованных осадочных отложений марганца.

Гипергенные минералы

Железные руды. Гипергенные минералы железа на месторождении развиты локально. Они преимущественно представлены корками и налетами на поверхности магнетитовых руд, а также скоплениями рыхлых песчано-суглиnkовых масс буровато-желтого цвета, встречающимися либо в обо-

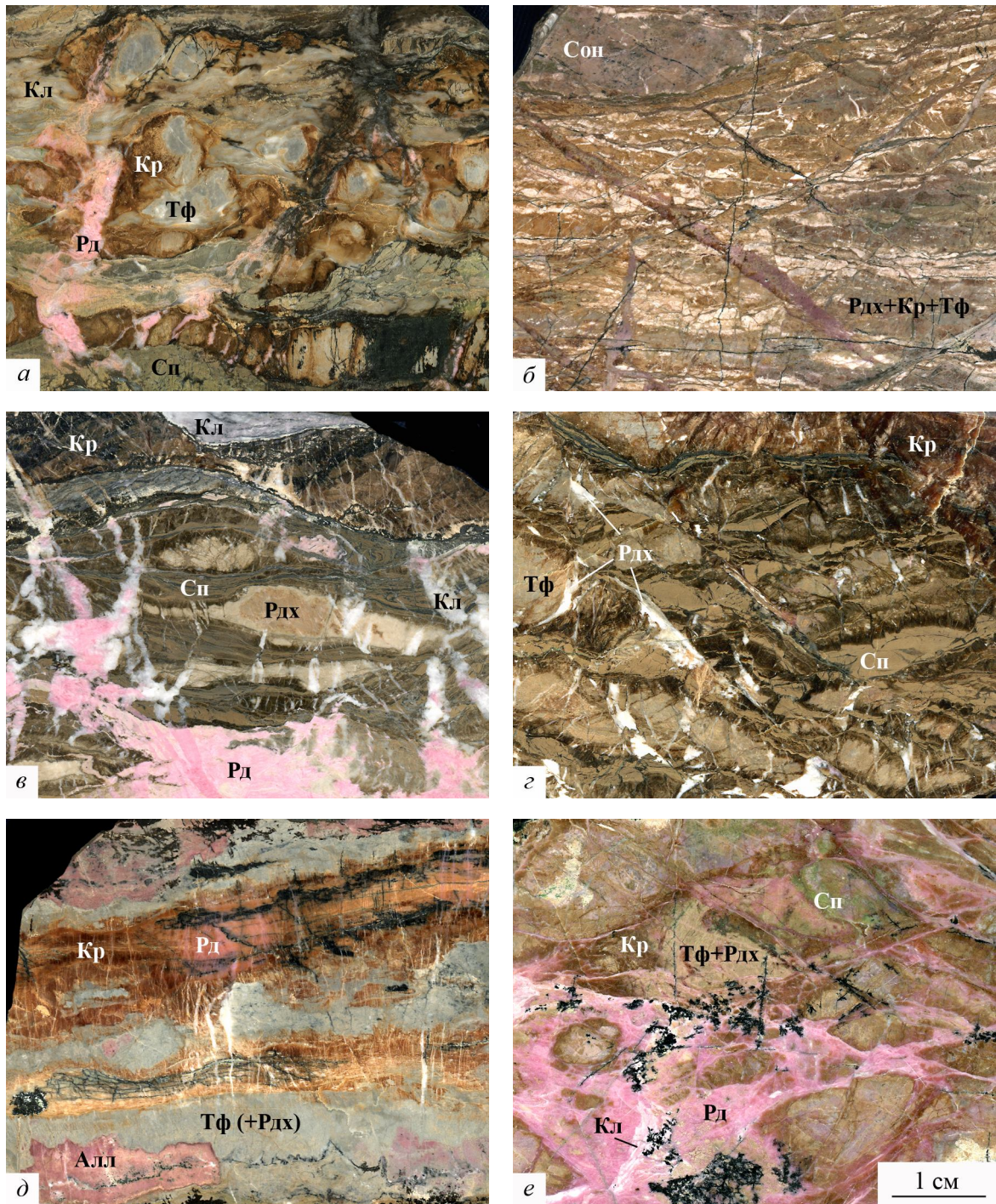


Фото 8. Карбонатно-силикатные марганцевые руды

Фотографии образцов, выполненные в одном масштабе. *Руды:* а – карнопилит-тефрит-кальцитовая: округлые обособления (метаконкреции) тефрита с каймой карнопилита в массе кальцита с прослойками спессартина, секущие розовые прожилки – родонит, черное – гипергенные оксиды марганца; б – линзовидно-слоистая карнопилит-тефрит-родохрозитовая с линзами и прожилками сонолита; в – линзовидно-слоистая родохрозит-спессартин-карнопилитовая, пересекаемая поздними прожилками кальцита и родонита; г – деформированная линзовидная спессартин-карнопилитовая: текстура обусловлена будинированными слоями спессартина и линзами тефрита, сцементированными карнопилитовой массой; д – линзовидно-полосчатая родонит-карнопилит-тефритовая с линзами аллеганита, в нижней части фотографии виден стилолитовый шов, маркируемый черным углеродистым веществом; е – линзовидная карнопилит-родохрозит-тефритовая, пересекаемая поздними прожилками родонита. *Минералы:* Рдх – родохрозит, Кл – кальцит, Тф – тефрит, Сон – сонолит, Алл – аллеганит, Сп – спессартин, Рд – родонит, Кр – карнопилит. *Номера образцов:* а – М1–1/16, б – М1–2/3а, в – М1–1/9б, г – М1–1/8б, д – М–1/3а, е – М1–1/12е. Все образцы отобраны на участке Магнитный-1.

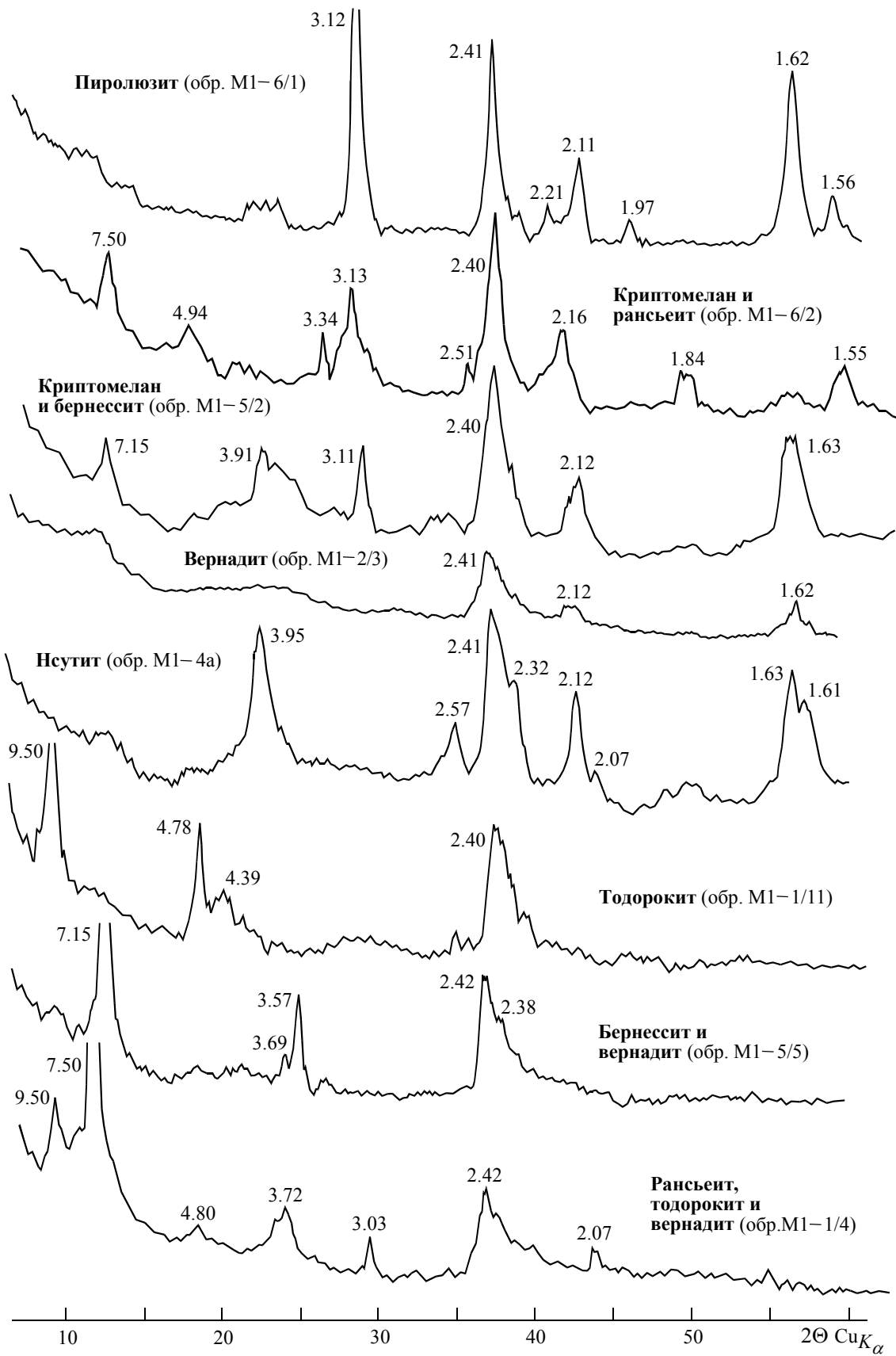


Рис. 5. Дифрактограммы гипергенных минералов марганца
 Цифрами над пиками отмечены межплоскостные расстояния (в Å).

собленном виде, либо в сочетании с гипергенными оксидами марганца. Согласно результатам рентгенофазового анализа, главными минералами окисленных железных руд являются гётит и кварц, второстепенными – гизингерит и глинистые фазы (монтмориллонит, каолинит и мусковит). Кроме того, ранее в этих же рудах были отмечены лепидокрокит, ферригидрит и нонтронит (Шишкин, Герасимов, 1995; Герасимов и др., 1999, и др.).

Марганцевые руды. С поверхности и по сети трещин марганцевоносные метаосадки всегда замещены гипергенными оксидами марганца. Степень окисления исходных руд крайне неоднородна. Чаще всего гипергенные оксиды образуют лишь маломощные (первые сантиметры) корки на карбонатных и силикатно-карбонатных рудах. Но на некоторых участках месторождения (например, южный фланг участка Магнитный-1, участок Магнитный-2) гипергенные оксиды марганца практически полностью вытесняют первичные руды до глубины примерно 10 м, формируя крупные скопления вторичных руд.

Гипергенные руды имеют характерный сажисто-черный цвет и представлены тонкодисперсными смесями плохоокристаллизованных оксидов марганца. Ключевым методом их диагностики был порошковый рентгенофазовый анализ. Примеры полученных дифрактограмм приведены на рис. 5. Согласно полученным нами данным, главными минералами гипергенных марганцевых руд являются вернадит, пиролюзит, нсутит, криптомелан, рансьеит, бернессит и тодорокит. Типичны также кварц и глинистые минералы (каолинит, слюда и монтмориллонит). Среди реликтовых минералов определены спессартин, родохрозит, кальцит и тремолит. Предыдущие исследователи (Герасимов и др., 1999) в составе гипергенных руд отмечали также рамделлит, ахтенскит, литиофорит и натрофиллит.

Оксидные руды образуют агрегаты различной морфологии. На начальной стадии окисления на поверхности карбонатных и карбонатно-силикатных руд развиваются пленки и различной мощности корки, содержащие большое количество реликтов исходных минералов. По мере развития гипергенного процесса реликтовые фазы полностью исчезают, и порода нацело превращается в оксидную массу. Как правило, это микрозернистые массивные плотные или, наоборот, пористые хрупкие породы. Характерны также слабо уплотненные порошковидные массы и рассыпчатые рыхлые агрегаты кусковой, песчанистой или суглиняковой размерности. Нередко в гипергенных рудах прослеживаются фрагменты слоистости исходного субстрата. Кроме того, встречаются участки натечно-почковидного, параллельно-шестоватого и пластинчатого строения, образующиеся за счет перекристаллизации более ранних скрытокристаллических агрегатов. Нередко натечные скопления формируются в вытянутых и уплощенных кавернах, маркирующих слоистость исходной породы.

На участках с хорошо развитой зоной окисления все перечисленные выше морфологические разновидности гипергенных руд присутствуют вместе, но количественные их соотношения меняются в широком диапазоне. Общая же закономерность такова: снизу вверх по разрезу зоны окисления доля кусковой руды (плотные массивные массы или скопления натечных почковидных агрегатов) резко снижается (хотя и не исчезает полностью), а доли рыхлых песчанистой и суглиняковой составляющих возрастают.

В пространственно-возрастном распределении гипергенных оксидов марганца четко выраженных закономерностей установить не удалось. По всей видимости, образование той или иной ассоциации минералов контролируется локальными факторами, пестро меняющимися в пределах различных участков зоны окисления. В качестве тенденции можно отметить следующее: порошковидные корки, непосредственно замещающие карбонатные и силикатно-карбонатные руды, чаще всего состоят из вернадита, криптомелана, бернессита и тодорокита. Продукты более глубокой переработки пород (натечные, плотные, параллельно-шестоватые агрегаты) в основном сложены пиролюзитом, нсутитом, рансьеитом и криптомеланом.

На участках Магнитный-1 и Магнитный-2 местами хорошо выражена линейная зона окисления, развивающаяся вдоль тектонических нарушений в марганцевоносных пачках и вмещающих их породах. Обычно основная масса гипергенных руд в таких зонах представляет собой натечно-почковатый агрегат, состоящий из множества мелких (3–5 мм в поперечнике) сферолитов, разделенных более или менее крупными полостями. При механических деформациях эти породы легко разрушаются с образованием кусковых руд.

Глава 3 МИНЕРАЛОГИЯ ЖЕЛЕЗНЫХ И МАРГАНЦЕВЫХ РУД

Общие сведения

В составе неизменных гипергенными процессами железных и марганцевых руд Парнокского месторождения установлено 63 минеральных вида (табл. 3): 1 самородный элемент, 15 сульфидов и их аналогов, 10 оксидов и гидроксидов, 29 силикатов, 5 карбонатов, 1 сульфат и 2 фосфата. Помимо приведенных в табл. 3 минералов, В. И. Силаев (2008) отмечает наличие в парнокских рудах еще около 10 редких соединений марганца. Однако, к сожалению, он не приводит ни каких диагностических характеристик этих новых для месторождения минералов. Потому достоверность таких находок трудно оценить, и они не включены в итоговую табл. 3.

Таблица 3

Минералы железных и марганцевых руд Парнокского месторождения

| № | Минерал | Формула | Руды | |
|------------------------------|-------------------|--|----------|-------------|
| | | | железные | марганцевые |
| <i>Простые вещества</i> | | | | |
| 1 | Платина | Pt | + | |
| <i>Сульфиды и их аналоги</i> | | | | |
| 2 | Акантит | Ag ₂ S | | + |
| 3 | Алабандин | MnS | | + |
| 4 | Галенит | PbS | + | + |
| 5 | Сфалерит | ZnS | + | + |
| 6 | Пирротин | FeS | + | + |
| 7 | Миллерит | NiS | | + |
| 8 | Никелин | NiAs | | + |
| 9 | Пирит | FeS ₂ | + | + |
| 10 | Марказит | FeS ₂ | + | |
| 11 | Арсенопирит | FeAsS | + | |
| 12 | Герсдорфит | NiAsS | | + |
| 13 | Кобальтин | CoAsS | | + |
| 14 | Халькопирит | CuFeS ₂ | + | + |
| 15 | Кобальтпентландит | Co ₉ S ₈ | | + |
| 16 | Алексит (?) | PbBi ₂ Te ₂ S ₂ | | + |
| <i>Оксиды и гидроксиды</i> | | | | |
| 17 | Кварц | SiO ₂ | | + |
| 18 | Рутил | TiO ₂ | | + |
| 19 | Гематит | Fe ₂ O ₃ | + | |
| 20 | Маггемит | γ-Fe ₂ O ₃ | + | |
| 21 | Пирофанит | MnTiO ₃ | | + |
| 22 | Гаусманнит | Mn ²⁺ Mn ³⁺ ₂ O ₄ | | + |
| 23 | Якобсит | FeMn ³⁺ ₂ O ₄ | | + |
| 24 | Магнетит | Fe ²⁺ Fe ³⁺ ₂ O ₄ | + | + |
| 25 | Файткнехтит | Mn ³⁺ O(OH) | | + |
| 26 | Пирохроит | Mn(OH) ₂ | | + |
| <i>Силикаты и их аналоги</i> | | | | |
| 27 | Тефроит | Mn ₂ SiO ₄ | | + |
| 28 | Сонолит | Mn ₉ (SiO ₄) ₄ (OH) ₂ | | + |
| 29 | Аллеганит | Mn ₅ (SiO ₄) ₂ (OH) ₂ | | + |

| № | Минерал | Формула | Руды | |
|------------------|---------------------|---|----------|-------------|
| | | | железные | марганцевые |
| 30 | Риббеит | $Mn_5(SiO_4)_2(OH)_2$ | | + |
| 31 | Циркон | $ZrSiO_4$ | | + |
| 32 | Спессартин | $Mn_3Al_2(SiO_4)_3$ | | + |
| 33 | Титанит | $CaTi(SiO_4)O$ | | + |
| 34 | <i>Гагеит</i> | $Mn_{21}(Si_4O_{12})_2O_3(OH)_{20}$ | | + |
| 35 | Цоизит | $Ca_2Al_3(Si_2O_7)(SiO_4)(OH)$ | | + |
| 36 | Алланит-Се (?) | $(CaCe)Al_3(Si_2O_7)(SiO_4)(OH)$ | | + |
| 37 | Ильваит | $CaFe^{2+}_2Fe^{3+}(Si_2O_7)O(OH)$ | + | |
| 38 | Манганаксинит | $Ca_2MnAl_2(BSi_4O_{13})(OH)$ | | + |
| 39 | Родонит | $CaMn_4(Si_5O_{15})$ | | + |
| 40 | <i>Пироксмангит</i> | $Mn_7(Si_7O_{21})$ | | + |
| 41 | Грюнерит | $Fe_7(Si_8O_{22})(OH)_2$ | + | |
| 42 | Актинолит | $(Ca,Mn)_2Mg_5(Si_8O_{22})(OH)_2$ | | + |
| 43 | Гриналит | $Fe_5(Si_4O_{10})(OH)_6$ | + | + |
| 44 | Кариопилит | $Mn_5(Si_4O_{10})(OH)_6$ | | + |
| 45 | Фриделит | $Mn_8(Si_6O_{15})(OH,Cl)_{10}$ | | + |
| 46 | Бементит | $Mn_7(Si_6O_{15})(OH)_8$ | | + |
| 47 | Келлиит | $Mn_2Al(SiAlO_5)(OH)_4$ | | + |
| 48 | Миннесотаит | $Fe_3(Si_4O_{10})(OH)_2$ | + | |
| 49 | Мусковит | $KAl_2(Si_3AlO_{10})(OH)_2$ | + | + |
| 50 | Пеннантит | $Mn_5Al(Si_3AlO_{10})(OH)_8$ | | + |
| 51 | Клинохлор | $(Mg,Mn)_5Al(Si_3AlO_{10})(OH)_8$ | | + |
| 52 | Шамозит | $(Fe,Mn)_5Al(Si_3AlO_{10})(OH)_8$ | + | + |
| 53 | Стильпомелан | $K(Fe^{2+},Mg,Mn)_8(AlSi_{11}O_{28})(OH)_8 \cdot 2H_2O$ | + | + |
| 54 | Парсеттенсит | $KMn_7(AlSi_9O_{24})(OH)_6 \cdot nH_2O$ | | + |
| 55 | Гиалофан | $(K,Ba)[(Al,Si)_4O_8]$ | | + |
| <i>Карбонаты</i> | | | | |
| 56 | Кальцит | $CaCO_3$ | + | + |
| 57 | Родохрозит | $MnCO_3$ | | + |
| 58 | Сидерит | $(Fe,Mn)CO_3$ | + | + |
| 59 | Кутнагорит (?) | $CaMn(CO_3)_2$ | | + |
| 60 | Калькинсит-Се (?) | $Ce_2(CO_3)_3 \cdot 4H_2O$ | | + |
| <i>Сульфаты</i> | | | | |
| 61 | Барит | $BaSO_4$ | + | + |
| <i>Фосфаты</i> | | | | |
| 62 | Апатит | $Ca_5(PO_4)_3(OH)$ | + | + |
| 63 | Монацит | $Ce(PO_4)$ | | + |

Примечание. Таблица составлена с использованием материалов С. Онищенко, О. Беловой, В. Наседкиной, И. Коняевой, Н. Н. Герасимова и Н. Е. Сергеевой (Онищенко, Белова, 1990; Шишкин, Герасимов, 1995; Герасимов, Сергеева, 1998; Герасимов и др., 1999) с дополнениями и уточнениями (Калугин, Брусницын, 2012). В таблице не приведены гипергенные минералы. Курсивом выделены минералы, не установленные в изученных нами образцах. Знак вопроса поставлен у минералов, диагностика которых нуждается в подтверждении.

Минералы имеют очень неравномерное распространение на месторождении. Главными породообразующими минералами, слагающими более 5% от объема руд, являются только 13 фаз: в железных рудах – магнетит, гриналит и ильваит, в марганцевых – кварц, гаусманнит, пирохроит, тефроит, гумиты, спессартин, родонит, кариопилит (\pm фриделит), кальцит и родохрозит. Остальные минералы относятся либо к второстепенным (1–5 об.%), либо к аксессуарным (менее 1 об.%) фазам. Марганцевые руды разных участков месторождения немного различаются по минеральному составу (табл. 4). Это отражает не только неодинаковую степень обогащенности и изученности отдельных участков, но и объективно существующие отличия. В целом минералогия руд западной зоны месторождения богаче и разнообразнее прежде всего за счет большего числа силикатов марганца. Руды восточной зоны месторождения имеют в основном карбонатный состав.

Приведем характеристики наиболее интересных минералов.

**Распределение минералов марганцевых руд по участкам
Парнокского месторождения**

| № | Минерал | Формула | Участки | | | | |
|----|-------------------|--|---------------|----|----|----------------|----|
| | | | Западная зона | | | Восточная зона | |
| | | | М1 | М2 | УП | В1, 2 | В4 |
| 1 | Акантит | Ag ₂ S | + | | | | |
| 2 | Алабандин | MnS | + | + | | | |
| 3 | Галенит | PbS | + | + | | + | + |
| 4 | Сфалерит | ZnS | + | + | | + | |
| 5 | Миллерит | NiS | + | + | | + | |
| 6 | Никелин | NiAs | | + | | | |
| 7 | Пирит | FeS ₂ | + | | | + | |
| 8 | Герсдорфит | NiAsS | | + | | | |
| 9 | Кобальтин | CoAsS | + | | | | |
| 10 | Кобальтпентландит | Co ₉ S ₈ | | | | + | |
| 11 | Кварц | SiO ₂ | + | + | + | + | + |
| 12 | Рутил | TiO ₂ | + | | | | |
| 13 | Пирофанит | MnTiO ₃ | + | | | + | |
| 14 | Гаусманнит | Mn ²⁺ Mn ³⁺ ₂ O ₄ | + | | | | |
| 15 | Якобсит | FeMn ³⁺ ₂ O ₄ | + | | | | |
| 16 | Магнетит | Fe ²⁺ Fe ³⁺ ₂ O ₄ | + | | | | |
| 17 | Пирохроит | Mn(OH) ₂ | + | | | | |
| 18 | Тефроит | Mn ₂ SiO ₄ | + | + | + | + | |
| 19 | Сонолит | Mn ₉ (SiO ₄) ₄ (OH) ₂ | + | + | + | | |
| 20 | Аллеганит | Mn ₅ (SiO ₄) ₂ (OH) ₂ | + | + | | | |
| 21 | Риббит | Mn ₅ (SiO ₄) ₂ (OH) ₂ | + | + | | | |
| 22 | Циркон | ZrSiO ₄ | + | + | | + | |
| 23 | Спессартин | Mn ₃ Al ₂ (SiO ₄) ₃ | + | + | + | | |
| 24 | Титанит | CaTi(SiO ₄)O | + | | | | |
| 25 | Цоизит | Ca ₂ Al ₃ (Si ₂ O ₇)(SiO ₄)(OH) | + | | | | |
| 26 | Алланит-Се | (CaCe)Al ₃ (Si ₂ O ₇)(SiO ₄)(OH) | + | | | + | |
| 27 | Манганаксинит | Ca ₂ MnAl ₂ (BSi ₄ O ₁₅)(OH) | + | | + | + | |
| 28 | Родонит | CaMn ₄ (Si ₅ O ₁₅) | + | + | + | + | |
| 29 | Акинолит | (Ca,Mn) ₂ Mg ₅ (Si ₈ O ₂₂)(OH) ₂ | + | | | | |
| 30 | Гриналит | | | | | + | + |
| 31 | Кариопилит | Mn ₅ (Si ₄ O ₁₀)(OH) ₆ | + | + | + | + | |
| 32 | Фриделит | Mn ₈ (Si ₆ O ₁₅)(OH) ₁₀ | + | + | + | + | |
| 33 | Бементит | Mn ₇ (Si ₆ O ₁₅)(OH) ₈ | + | | | | |
| 34 | Келлиит | Mn ₂ Al(SiAlO ₅)(OH) ₄ | + | + | | | |
| 35 | Мусковит | KAl ₂ (Si ₃ AlO ₁₀)(OH) ₂ | + | | | + | |
| 35 | Пеннантит | Mn ₅ Al(Si ₃ AlO ₁₀)(OH) ₈ | + | + | | | |
| 37 | Клинохлор | (Mg,Mn) ₅ Al(Si ₃ AlO ₁₀)(OH) ₈ | + | + | | + | |
| 38 | Шамозит | (Fe,Mn) ₅ Al(Si ₃ AlO ₁₀)(OH) ₈ | + | | | | |
| 39 | Стильпноделан | KMn ₇ (AlSi ₉ O ₂₄)(OH) ₆ · nH ₂ O | + | | | + | |
| 40 | Парсеттенсит | KMn ₇ (AlSi ₉ O ₂₄)(OH) ₆ · nH ₂ O | + | + | + | | |
| 41 | Гиалофан | (K,Ba)[(Al,Si) ₄ O ₈] | | + | | + | |
| 42 | Кальцит | CaCO ₃ | + | + | + | + | + |
| 43 | Родохрозит | MnCO ₃ | + | + | + | + | + |
| 44 | Сидерит | FeCO ₃ | | | | | + |
| 45 | Кутнагорит | CaMn(CO ₃) ₂ | + | + | + | + | |
| 46 | Барит | BaSO ₄ | + | | | + | |
| 47 | Апатит | Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH) | + | | | + | |
| 48 | Монацит | Ce(PO ₄) | | | | + | |

Примечание. Участки месторождения: М1 – Магнитный-1, М2 – Магнитный-2, УП – Усть-Пачвожский, В1 и 2 – Восточный-1 и Восточный-2, В4 – Восточный-4. В таблице не приведены гипергенные минералы. Главные минералы выделены жирным шрифтом.

Характеристика минералов

Гаусманнит и **пирохроит** относятся к главным минералам редких для месторождения оксидно-карбонатных руд. Вероятнее всего, эти минералы возникают на ранних ступенях литогенеза (в ходе диа- и/или катагенеза) путем замещения исходно-осадочных оксидов Mn^{3+} и Mn^{4+} . Пирохроит всегда встречается в виде тесных сростков с гаусманнитом (см. фото 3). Причем в некоторых случаях наблюдается замещение пирохроита гаусманнитом. В то же время гаусманнит может образовывать и самостоятельные скопления. Оба оксида ассоциируют с карбонатами, прежде всего с родохрозитом. В образцах гаусманнит темно-коричневый, в шлифах просвечивает кроваво-красным цветом. Пирохроит черный (возможно за счет процессов приповерхностного окисления), непрозрачный. Диагностика минералов подтверждена методом рентгенофазового анализа (рис. 6). Положение и интенсивности главных пиков изученных оксидов совпадают с эталонными данными: для гаусманнита JCPD 24-734, для пирохроита JCPD 18-787. Согласно результатам микрондового анализа, оба минерала практически лишены элементов-примесей (Al, Fe, Mg и др.).

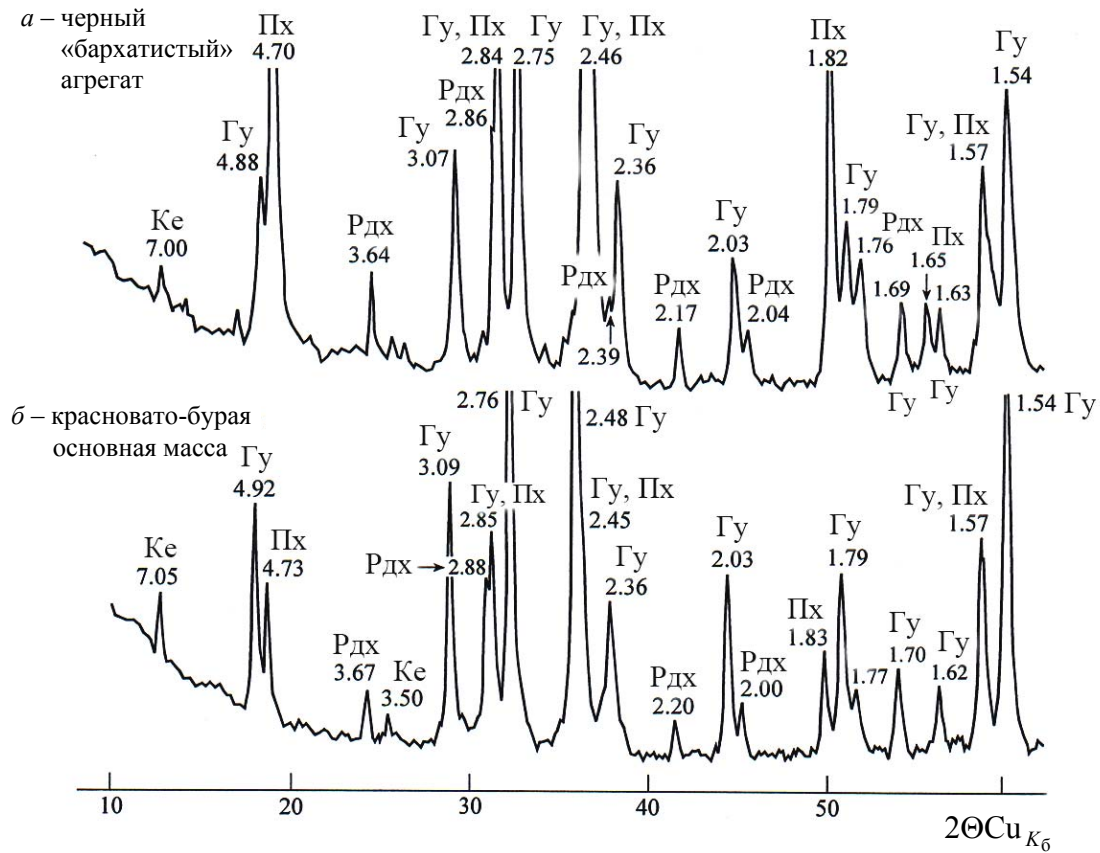


Рис. 6. Дифрактограммы пирохроит-гаусманнит-родохрозитовой руды (обр. М1-1/14)

Приведены данные для участков, обогащенных оксидами. Цифры над пиками показывают значения межплоскостных расстояний (в Å). Буквами отмечены рефлексы минералов: Гу – гаусманнита, Пх – пирохроита, Рдх – родохрозита, Ке – келлита.

Якобсит диагностирован микрондовым методом в качестве аксессуарного компонента кальцит-гаусманнитовых и родохрозитовых руд участка Магнитный-1 (образец М1-1/6). Минерал представлен изометричными или неправильными по форме зернами размером около 10 мкм в поперечнике, ассоциирующими с родохрозитом, тефроитом, клинохлором и кварцем. Состав якобсита варьирует в интервале от $MnFe_2O_4$ до $(Mn_{0.58}Fe_{0.42})Fe_2O_4$. Первый вариант встречается чаще.

Магнетит – главный минерал железных руд – охарактеризован в гл. 2.

Тефроит – самый распространенный силикат в марганцевых рудах Парнокского месторождения. Содержание его в породах варьирует от единичных зерен до практически мономинеральных обособлений, но в среднем по участку Магнитный-1 составляет около 20–30 об.%.

Морфология выделений тефроита своеобразна (фото 9 и 10). Чаще всего минерал представлен мелкими (30–50 мкм в поперечнике) зернами изометричной или короткотаблитчатой формы. Зерна

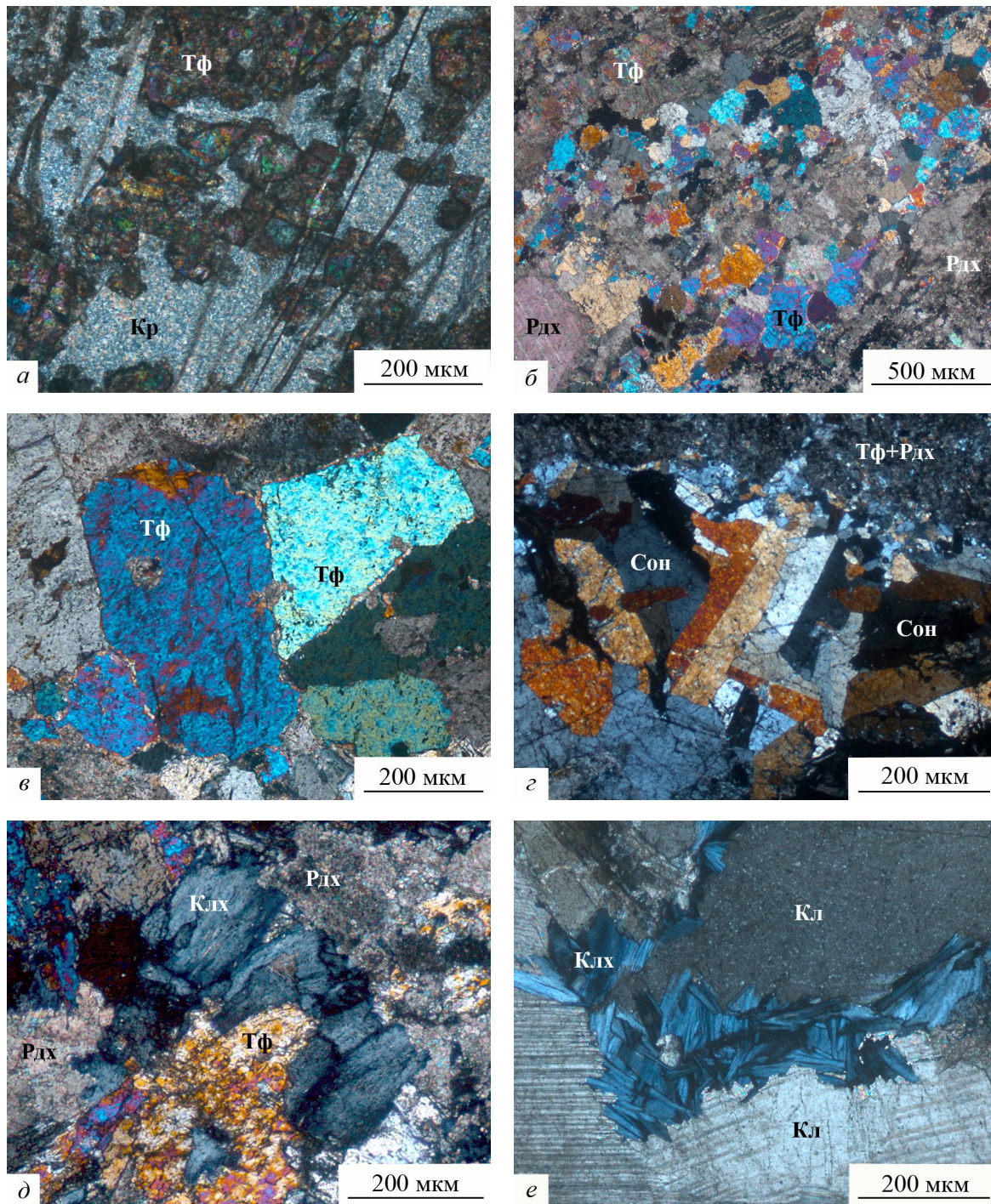


Фото 9. Минералы карбонатно-силикатных марганцевых руд

Фотографии шлифов, николи скрещены. *a* – плохоокристаллизованные комковатые выделения тефрита в массе спутанно-волокнистого кариопилита, фрагмент родонит-кариопилит-тефритовой руды; *b* – скопления изометричных зерен тефрита в массе мозаичного родохрозита, фрагмент родохрозитовой руды; *в* – таблитчатые кристаллы тефрита, фрагмент родохрозитовой руды; *д* – сростки таблитчатых кристаллов клинохлора в тефрит-родохрозитовой руде; *e* – скопления пластинчатых зерен клинохлора на границе изометричных зерен кальцита, фрагмент секущего прожилка в кариопилит-спессартин-родохрозитовой руде. *Минералы:* Тф – тефрит, Сон – сонолит, Кр – кариопилит, Клх – клинохлор, Рдх – родохрозит, Кл – кальцит. *Номера образцов:* *a* – М1-1/3а, *б, в* – К-25б/5, *з* – М1-2/3а, *д* – М2-3, *e* – М1-1/9в. *Участки месторождения:* *a, з, e* – Магнитный-1, *б, в* – Восточный-2, *д* – Магнитный-2.

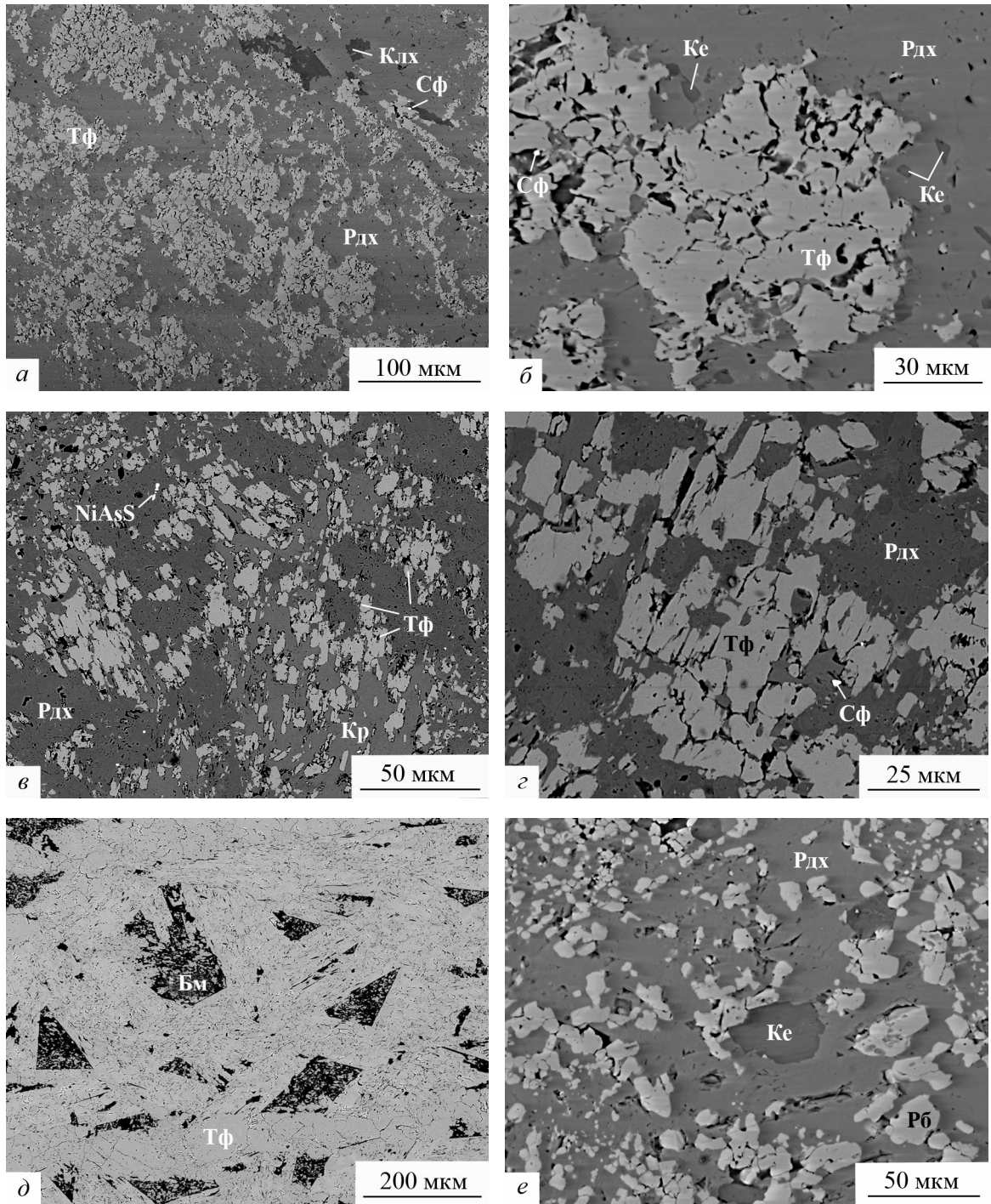


Фото 10. Минералы карбонатно-силикатных марганцевых руд

Фотографии аншлифов в обратно-отраженных электронах. *a, б* – скопления изометричных зерен тефроита в родохрозитовом агрегате, фрагмент родохрозитовой руды: *a* – общий вид, *б* – деталь; *в, г* – табличчатые зерна тефроита в кариопилит-родохрозитовой массе, фрагмент кариопилит-родохрозитовой руды: *a* – общий вид, *б* – деталь; *д* – сростки удлиненных табличчатых пойкилокристаллов тефроита (псевдоморфозы по гагеиту ?), интерстиции выполнены тефroit-бементитовой массой, фрагмент тефroitовой руды; *е* – родохрозит-риббеитовая руда с включениями пластинок келлиита. *Минералы:* Тф – тефroit, Рб – риббеит, Кр – кариопилит, Бм – бементит, Клх – клинохлор, Ке – келлиит, Рдх – родохрозит, Сф – сфалерит, NiAsS – герсдорфит. *Номера образцов:* *a, б* – М1-1, *в, г* – М2-4, *д* – М1-1/7, *е* – М2-7. *Участки месторождения:* *a, б, д* – Магнитный-1, *в, г, е* – Магнитный-2.

обладают неровными краями и неоднородным внутренним строением: каждое состоит из нескольких более мелких фрагментов (блоков), скрепленных по извилистым границам, характерно постоянное присутствие включений кариопилита, родохрозита и других минералов. Скопления зерен тефроита, как правило, развиваются в массе спутанно-волокнутого кариопилита и/или фриделита. Наблюдается также образование тефроита по контакту кариопилитовых и родохрозитовых агрегатов или внутри микрозернистой родохрозитовой матрицы. Скорее всего, кристаллизация тефроита происходит в результате замещения кариопилита или путем реакции кариопилита с карбонатом. Плохоокристаллизованные зерна тефроита группируются в крупные (первые сантиметры в поперечнике) скопления сгусткового, комковатого или более однородного пелитоморфного (фарфоровидного) строения. Мотонную структуру таких агрегатов нарушают прожилки и неправильной формы участки собирательной перекристаллизации. Здесь мелкие и дефектные выделения раннего тефроита вытесняются более совершенными по своей морфологии и анатомии таблитчатыми кристаллами тефроита-II размером до 500 мкм по удлинению. Кроме того, очень редко тефроит образует сильно удлиненные таблитчатые пойкилокристаллы, интерстиции между ними выполнены агрегатом бементита с мельчайшими включениями тефроита. Возможно, выделения представляют собой псевдоморфозы по какому-то другому минералу (гагету ?).

В образцах мономинеральные агрегаты тефроита имеют светлую пепельно-серую окраску, примеси родохрозита и кариопилита придают породе светло-бежевый цвет. В шлифах тефроит бесцветен, легко узнается по отсутствию спайности, типичным для минералов группы оливина «базарным» цветом интерференции ($n_g - n_p = 0.035 - 0.040$) и высокому рельефу ($n_m \approx 1.80$).

Химический состав парнокского тефроита неоднороден (табл. 5). На участках Магнитный-1 и Магнитный-2 в подавляющем большинстве случаев тефроит характеризуется низкими содержаниями элементов-примесей (Fe и Mg) и приближается к теоретическому составу марганцевого оливина (масс.%): MnO – 70.25, SiO₂ – 29.75. На участке же Восточный-2 в тефроите постоянно устанавливаются повышенные концентрации железа, до 13.3 масс.% FeO.

Таблица 5

Химический состав (масс. %) и коэффициенты в кристаллохимических формулах тефроита

| Компоненты | Номера образцов | | | | | | | | | | |
|--|-----------------|---------|---------|--------|-------|--------|--------|--------|----------|---------|-------|
| | M1-1/1 | M1-2/3a | M1-1/3д | M1-1/6 | M2-2 | M2-3 | M2-4 | K-12 | K-25B/56 | K-25B/6 | |
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
| SiO ₂ | 30.21 | 30.55 | 30.19 | 29.29 | 30.00 | 29.28 | 31.21 | 29.42 | 30.72 | 30.97 | 30.00 |
| FeO ^{общ} | 1.04 | 1.31 | 0.03 | 5.60 | 1.68 | 1.80 | 0.00 | 11.12 | 6.51 | 13.28 | 8.63 |
| MnO ^{общ} | 67.47 | 66.40 | 70.28 | 64.64 | 68.09 | 68.92 | 68.11 | 59.50 | 61.26 | 54.61 | 59.72 |
| MgO | 0.74 | 1.23 | 0.00 | 0.69 | 0.00 | 0.00 | 0.68 | 0.41 | 1.62 | 0.65 | 1.52 |
| С у м м а | 99.45 | 99.49 | 100.50 | 100.22 | 99.77 | 100.00 | 100.00 | 100.45 | 100.11 | 99.51 | 99.87 |
| Коэффициенты рассчитаны на 4 атома кислорода | | | | | | | | | | | |
| Si | 1.01 | 1.02 | 1.01 | 0.98 | 1.01 | 0.99 | 1.03 | 0.99 | 1.01 | 1.03 | 1.00 |
| Fe | 0.03 | 0.04 | 0.00 | 0.16 | 0.05 | 0.05 | 0.00 | 0.31 | 0.18 | 0.37 | 0.24 |
| Mn | 1.91 | 1.87 | 1.99 | 1.84 | 1.94 | 1.97 | 1.91 | 1.69 | 1.71 | 1.54 | 1.69 |
| Mg | 0.04 | 0.06 | 0.00 | 0.03 | 0.00 | 0.00 | 0.03 | 0.02 | 0.08 | 0.03 | 0.08 |
| С у м м а М | 1.98 | 1.97 | 1.99 | 2.03 | 1.99 | 2.02 | 1.94 | 2.02 | 1.97 | 1.94 | 2.01 |

П р и м е ч а н и е. Минералогические разновидности руд: M1-1/3д – тефроитовая, M1-2/3a – кариопилит-тефроит-родохрозитовая, M2-3 – тефроит-родохрозитовая, M1-1/1, M1-1/6, M2-2, M2-4, K-25B/56 и K-25B/6 – родохрозитовые, K-12 – тефроит-родохрозитовая. Образцы отобраны на участках Магнитный-1 (M1-1/1, M1-2/3a, M1-1/3д, M1-1/6), Магнитный-2 (M2-2, M2-3 и M2-4) и Восточный-2 (K-12, K-25B/56 и K-25B/6).

Рентгенограмма изученного минерала (рис. 7, а) по положению основных максимумов и их интенсивностям близка к эталонным данным для синтетического тефроита (JCPD 35-748).

Минералы группы гумита. Они широко развиты в обогащенных марганцем метаморфических породах. На Парнокском месторождении установлены три представителя данной группы – **сонолит**, **аллеганит** и **риббеит**. Поскольку эти минералы обладают чрезвычайно близкими морфологией выделений, физическими свойствами и химическим составом, то ключевым методом их диагностики был рентгенофазовый анализ. Фрагменты полученных рентгенограмм приведены на рис. 7, б-г.

Марганцевые гумиты относятся к породообразующим минералам марганцевых руд участков Магнитный-1 и Магнитный-2 (Онищенко и др., 1992; Шишкин, Герасимов, 1995; Герасимов и др., 1999; Калугин, Брусницын, 2012). Общее количество этих минералов в рудах составляет примерно

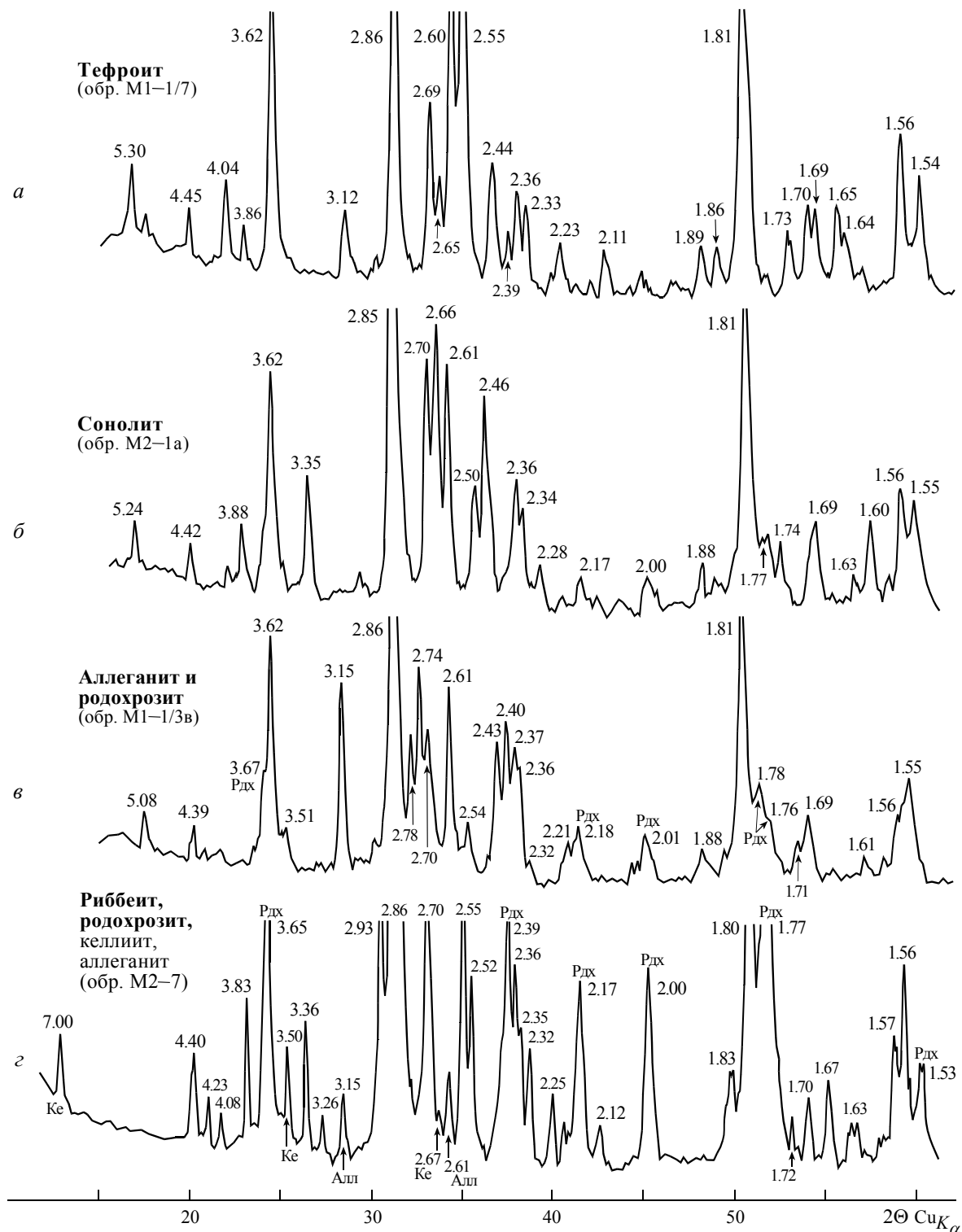


Рис. 7. Дифрактограммы силикатов и карбонатов марганца

Цифрами над пиками отмечены межплоскостные расстояния (в Å). Жирным шрифтом выделены главные минералы, светлым – второстепенные. Буквами отмечены рефлексы минералов: Рдх – родохрозита, Ке – келлиита, Алл – аллеганита.

10–15 об.%, а в отдельных образцах достигает 50–60 об.%. Вместе с тем пока трудно судить, какой конкретно минерал из группы гумитов преобладает на месторождении. Предварительные исследования показывают, что наиболее распространенным является сонолит, несколько реже диагностируется аллеганит и совсем редко риббит. Минералы могут встречаться как самостоятельно, так и в сростках друг с другом. Особенно интересна ассоциация аллеганита с риббитом. Эти минералы представляют

собой полиморфные модификации одного химического соединения $Mn_5(SiO_4)_2(OH)_2$. Следовало бы ожидать, что они будут устойчивыми при разных *PT*-параметрах: риббеит – при более низких температурах и давлении, а аллеганит – при более высоких (Брусницын, Чуканов, 2002; Брусницын, 2013б). Но факт сонахождения аллеганита и риббеита установлен не только на изученном объекте, но на месторождениях Комбат в Намибии и Южно-Файзулинское в России (Реасог е. а., 1987; Брусницын, Чуканов, 2002; Брусницын, 2013а, 2013б). Он нуждается в объяснении. Возможно, *PT*-условия метаморфизма марганцевых пород на всех этих месторождениях отвечали условиям равновесного сосуществования двух фаз. Однако, по нашему мнению, более адекватно рассматривать данную ситуацию как свидетельство начавшегося, но до конца не реализованного процесса замещения риббеита аллеганитом, происшедшего вследствие постепенного повышения температуры. Степень завершенности фазовых переходов, как известно, обуславливается и кинетическими факторами, ограничивающая роль которых особенно велика в условиях низких температур. Видимо, при низких *PT*-параметрах даже геологически значимого отрезка времени недостаточно для полной трансформации риббеита в аллеганит.

Для гумитов характерна ассоциация с тефроитом, родохрозитом, кариопилитом и некоторыми другими минералами. По форме выделений гумиты напоминают тефроит (фото 11, е). Ранняя генерация минералов представлена очень мелкими (порядка 10 мкм) плохо сформированными зернами изометричной формы, которые образуют в родохрозитовой или кариопилитовой матрице сгусткообразные выделения (глобули, комки) или слагают субмономинеральные линзы среди микрозернистого тефроита. Кроме того, сонолит встречается также в виде прожилков и гнезд, сложенных относительно крупными (около 300 мкм по удлинению) кристаллами таблитчатой формы и их двойников (фото 10, з). Очевидно, такие выделения относятся к поздним генерациям сонолита.

Цвет сонолита в образцах светлый фиолетово- или розовато-бежевый. Аллеганит и риббеит обладают одинаковой яркой розовой или бежево-розовой окраской, хорошо заметной на фоне окружающего серого тефроита или светло-бежевого родохрозита. В проходящем свете все три минерала практически одинаковые: светлые бледные розовато-бежевые, плеохроизма не наблюдалось, $n_m \approx 1.75$, $n_g - n_p \approx 0.035$.

Для изучения химического состава минералов были использованы только те образцы, где при помощи рентгенофазового анализа удалось обособить участки, сложенные каким-либо одним из гумитов. Микрондовые анализы (табл. 6) показали, что минералы практически лишены элементов-примесей (Fe, Mg, Ca, Al и др.). Составы аллеганита и риббеита идентичны.

Таблица 6

Химический состав (масс. %) и коэффициенты в кристаллохимических формулах сонолита, аллеганита и риббеита

| Компоненты | Номера образцов | | | | | | |
|---|-----------------|-------|-------|---------|-------|-------|-------|
| | M1–2/3a | | | M1–1/3a | | | |
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| SiO ₂ | 27.18 | 27.01 | 27.23 | 25.40 | 25.13 | 25.13 | 25.36 |
| FeO ^{общ} | 0.79 | 1.07 | 0.00 | 0.00 | 0.55 | 0.00 | 0.00 |
| MnO ^{общ} | 68.65 | 68.97 | 70.85 | 72.97 | 72.75 | 73.04 | 72.35 |
| MgO | 0.86 | 0.87 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| CaO | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.30 | 0.00 | 0.00 | 0.30 |
| С у м м а | 97.48 | 97.92 | 98.08 | 98.67 | 98.43 | 98.17 | 98.01 |
| «О» | 16 | | | 8 | | | |
| Коэффициенты в кристаллохимических формулах | | | | | | | |
| Si | 4.04 | 4.01 | 4.04 | 2.02 | 2.01 | 2.02 | 2.03 |
| Fe | 0.10 | 0.13 | 0.00 | 0.00 | 0.04 | 0.00 | 0.00 |
| Mn | 8.64 | 8.66 | 8.91 | 4.93 | 4.94 | 4.97 | 4.91 |
| Mg | 0.19 | 0.19 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| Ca | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.03 | 0.00 | 0.00 | 0.03 |
| С у м м а М | 8.93 | 8.98 | 8.91 | 4.96 | 4.98 | 4.97 | 4.94 |

П р и м е ч а н и е. *Минералы*: 1–3 – сонолит, 4 и 5 – аллеганит, 6 и 7 – риббеит. «О» – количества атомов кислорода, на которые рассчитывались коэффициенты в кристаллохимических формулах. Все образцы представляют кариопилит-тефроит-родохрозитовые руды, отобранные на участке Магнитный-1.

Спессартин – главный минерал алюминия в марганцевых рудах Парнокского месторождения. Он особенно характерен для участка Магнитный-1, где его содержание в рудах в среднем составляет 5–7 об.%, достигая в редких случаях 15 об.%.

Спессартин сосуществует с разными минералами, но самым распространенным является его парагенезис с карнопилитом (\pm бементит), родохрозитом и родонитом. В качестве второстепенных и акцессорных фаз со спессартином тесно ассоциируют минералы-концентраторы титана, магния, калия и циркония (пирофанит, титанит, хлориты, стильпноелан, парсеттенсит, циркон и др.) – элементов-индикаторов присутствия в рудосносных отложениях обломочного песчано-глинистого материала. Как правило, спессартин встречается в виде прослоев и линз, сложенных скоплениями микроскопических (10–50 мкм в поперечнике) изометричных зерен граната (фото 11 и 12). Зерна обычно имеют неровные «зазубренные» очертания и блочное, пойкилитовое строение со множеством включений карнопилита, хлорита, пирофанита, тефроита и других минералов. Причем рост метакристаллов спессартина происходит таким образом, что при захвате ими включения они сохраняли свою изначальную пространственную ориентировку в породе. Практически всегда спессартиновые слои обладают слоистой микротекстурой, унаследованной от строения содержащего глинистый материал протолита. Встречаются субмономинеральные прослои спессартина, но чаще между зернами граната присутствует карнопилитовый, хлоритовый или карбонатный цемент. Во внешней части гранатовых слоев, а также по трещинам в них иногда наблюдаются более крупные (до 100 мкм) хорошо ограненные кристаллы спессартина, которые образуются путем собирательной перекристаллизации более ранних микрозерен граната.

В образцах спессартин имеет желтую, буровато-желтую, коричневую или реже буровато-зеленую окраску. На полированных поверхностях хорошо выделяется положительным рельефом и часто матовым блеском. Благодаря этим свойствам четко видна слоистая микротекстура спессартиновых скоплений. В шлифах спессартин бесцветен, при скрещенных николях нередко слабо анизотропен, $n \approx 1.80$.

Химический состав парнокского спессартина (табл. 7) типичен для этого минерала из многих других месторождений. В нем постоянно присутствует примесь кальция (от 0.13 до 0.81 к.ф.), максимальные концентрации которого, соответствующие 27% гроссулярового минерала $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_4$, установлены в гранате из спессартин-кварцевой породы. Из других характерных элементов-примесей отметим железо и титан.

Таблица 7

Химический состав (масс. %) и коэффициенты в кристаллохимических формулах спессартина

| Компоненты | Номера образцов | | | | | | | | | | | | |
|--|-----------------|-------|---------|--------|----------|----------|--------|-------|--------|----------|-------|---------|--|
| | M1-1/2 | | M1-1/96 | | M1-1/12a | M1-1/126 | | | | M1-1/12e | | M1-1/13 | |
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | |
| SiO ₂ | 36.60 | 35.06 | 36.20 | 37.19 | 35.57 | 36.96 | 37.15 | 36.88 | 36.54 | 37.21 | 36.85 | 34.95 | |
| TiO ₂ | 0.00 | 1.53 | 0.47 | 0.00 | 4.39 | 0.60 | 0.58 | 0.56 | 1.17 | 0.41 | 0.00 | 2.04 | |
| Al ₂ O ₃ | 20.85 | 20.19 | 19.91 | 19.61 | 16.93 | 19.91 | 20.21 | 20.26 | 20.96 | 21.41 | 20.78 | 20.19 | |
| FeO ^{общ} | 0.00 | 0.88 | 1.45 | 1.33 | 1.06 | 0.20 | 0.27 | 0.32 | 0.39 | 0.41 | 0.00 | 0.50 | |
| MnO ^{общ} | 40.71 | 37.05 | 36.76 | 32.82 | 39.29 | 38.64 | 38.05 | 37.23 | 31.68 | 34.00 | 39.52 | 38.21 | |
| CaO | 1.53 | 4.98 | 5.14 | 9.37 | 3.02 | 3.89 | 4.39 | 4.54 | 9.34 | 8.79 | 2.62 | 3.67 | |
| С у м м а | 99.69 | 99.69 | 99.93 | 100.32 | 100.26 | 100.20 | 100.65 | 99.79 | 100.08 | 102.23 | 99.77 | 99.56 | |
| Коэффициенты рассчитаны на 12 атомов кислорода | | | | | | | | | | | | | |
| Si | 3.00 | 2.88 | 2.96 | 3.02 | 2.93 | 3.01 | 3.01 | 3.01 | 2.94 | 2.99 | 3.01 | 2.88 | |
| Al | 0.00 | 0.12 | 0.04 | 0.00 | 0.07 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.06 | 0.01 | 0.00 | 0.12 | |
| С у м м а T | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.02 | 3.00 | 3.01 | 3.01 | 3.01 | 3.00 | 3.00 | 3.01 | 3.00 | |
| Ti | 0.00 | 0.09 | 0.03 | 0.00 | 0.27 | 0.04 | 0.04 | 0.03 | 0.07 | 0.02 | 0.00 | 0.13 | |
| Al | 2.03 | 1.84 | 1.88 | 1.87 | 1.58 | 1.91 | 1.93 | 1.94 | 1.93 | 2.01 | 2.01 | 1.85 | |
| Fe | 0.00 | 0.06 | 0.10 | 0.09 | 0.07 | 0.01 | 0.02 | 0.04 | 0.03 | 0.03 | 0.00 | 0.03 | |
| С у м м а B | 2.03 | 1.99 | 2.01 | 1.96 | 1.92 | 1.96 | 1.99 | 2.01 | 2.03 | 2.06 | 2.01 | 2.01 | |
| Mn | 2.82 | 2.58 | 2.55 | 2.25 | 2.75 | 2.67 | 2.61 | 2.57 | 2.16 | 2.20 | 2.74 | 2.67 | |
| Ca | 0.13 | 0.44 | 0.45 | 0.81 | 0.27 | 0.34 | 0.38 | 0.40 | 0.81 | 0.72 | 0.23 | 0.32 | |
| С у м м а A | 2.95 | 3.02 | 3.00 | 3.06 | 3.02 | 3.01 | 2.99 | 2.97 | 2.97 | 2.92 | 2.97 | 2.99 | |

П р и м е ч а н и е. *Минералогические разновидности руд:* M1-1/2 – карнопилит-тефроит-родохрозитовая, M1-1/96 – родохрозит-спессартин-карнопилитовая, M1-1/12a и M1-1/126 – родонитовые (анализы 5 и 6 – спессартин из основной массы гранатового слоя, анализы 7 и 8 – крупные кристаллы граната из секущего прожилка), M1-1/12e – спессартин-кальцитовая, M1-1/13 – тефроит-родохрозитовая. Все образцы отобраны на участке Магнитный-1.

Диагностические линии рентгенограммы для парнокского спессартина следующие ($d(\text{Å})/I$):

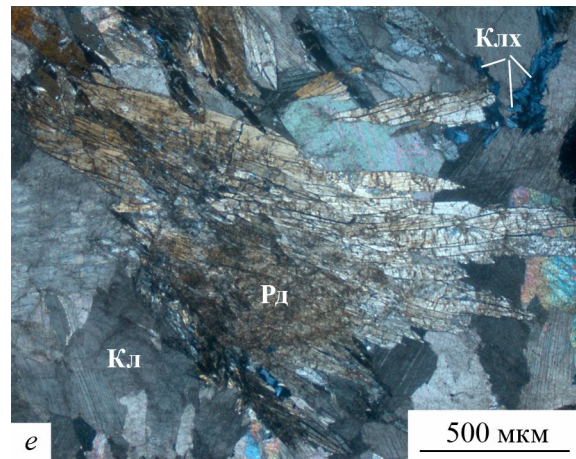
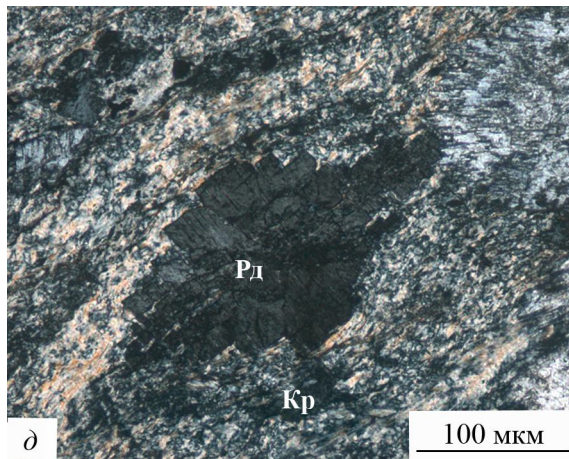
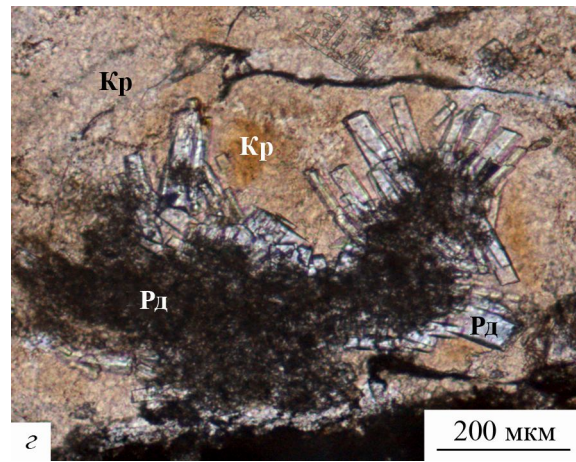
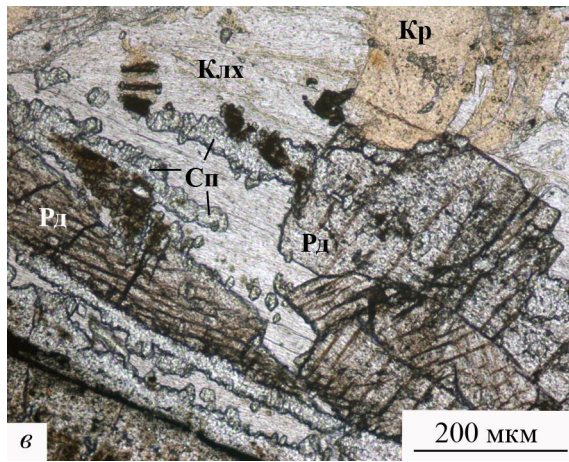
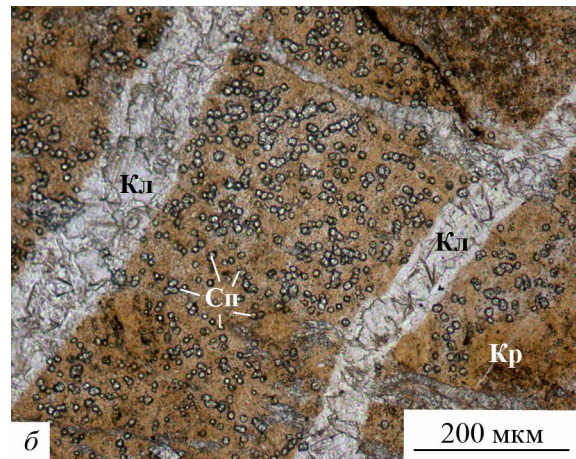
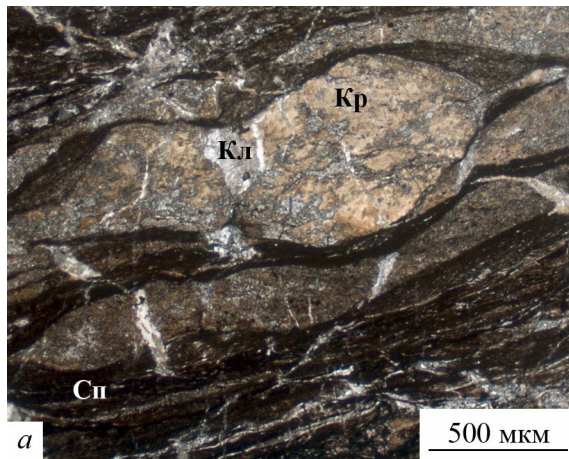


Фото 11. Минералы карбонатно-силикатных марганцевых руд

Фотографии шлифов: *a-z* – без анализатора, *d, e* – николи скрещены. *a* – тонкое линзовидно-слоистое строение спессартин-кarioпилитового агрегата (темные слойки сложены преимущественно спессартином, светлые – кarioпилитом), фрагмент кarioпилит-спессартин-родохрозитовой руды; *b* – изометричные зерна спессартина в кarioпилитовой массе, фрагмент спессартин-кальцитовой руды; *v* – сростки изометричных зерен спессартина и табличчатых родонита в клинохлор-кarioпилитовой массе, фрагмент спессартин-кarioпилитовой руды; *z* – родонит в кarioпилитовой массе: обрастание комковатого агрегата родонита-I табличчатыми кристаллами родонита-II, фрагмент кварц-родонит-родохрозитовой руды; *d* – блочный кристалл родонита в спутанно-волокнистой массе кarioпилита, фрагмент кварц-родонит-родохрозитовой руды; *e* – сросток пластинчатых кристаллов родонита-II в мозаичном агрегате кальцита-II, прожилок в кarioпилит-спессартин-родохрозитовой руде. **Минералы:** Sp – спессартин, Рд – родонит, Kr – кarioпилит, Клх – клинохлор, Кл – кальцит. **Номера образцов:** *a, e* – М1-1/9в, *b* – М1-1/12е, *v* – М1-1/8в, *z, d* – К-256/7. **Участки месторождения:** *a-v, e* – Магнитный-1, *z, d* – Восточный-2.

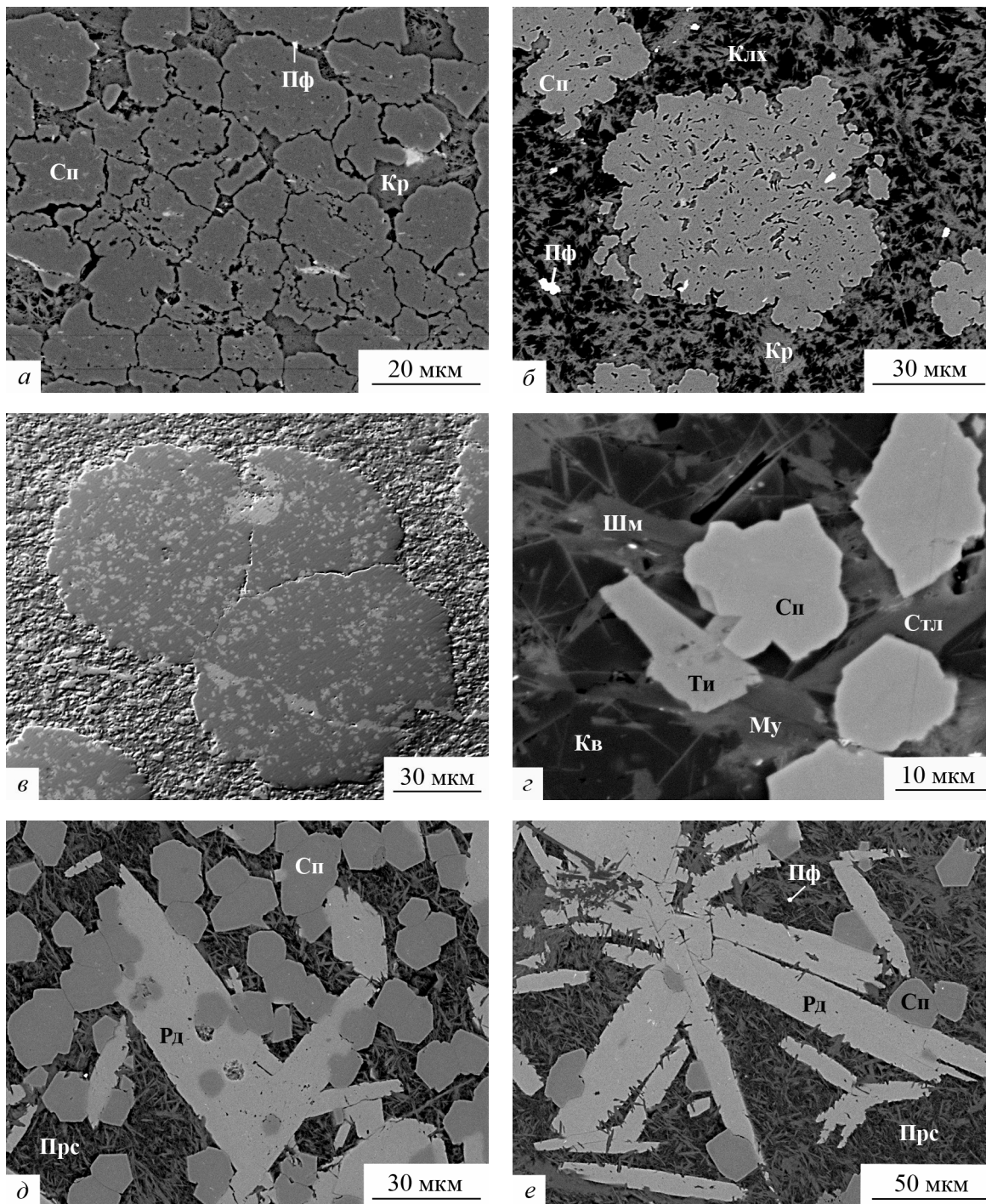
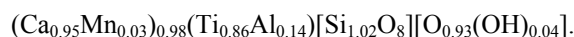


Фото 12. Минералы карбонатно-силикатных марганцевых руд

Фотографии аншлифов в обратно-отраженных электронах. *a* – субмономинальный спессартиновый агрегат, фрагмент гранатового слоя в кариопилит-тефроит-родохрозитовой руде; *б* – пойкилитовый метакристалл спессартина (светло-серый) с включениями кариопилита (темно-серый) и пирофанита (белый) в клинохлор-кариопилитовом агрегате (черный – марганцевый клинохлор, серый – кариопилит), слой в кариопилит-тефроит-родохрозитовой руде; *в* – сростки пойкилитовых метакристаллов спессартина (темно-серый) с включениями тефроита (светло-серый) в тефроит-пеннантитовом агрегате, фрагмент линзы в кариопилит-тефроит-родохрозитовой руде; *г* – кристаллы спессартина в ассоциации с кварцем, шамозитом, стильномеланом и мусковитом, фрагмент спессартин-кальцитовой руды; *д, е* – сростки кристаллов спессартина и родонита, сцементированные спутанно-волокнистым агрегатом парсеттенсита, фрагмент родонитовой руды. *Минералы:* Сп – спессартин, Тп – титанит, Рд – родонит, Кр – кариопилит, Клх – клинохлор, Шм – шамозит, Му – мусковит, Стл – стильномелан, Прс – парсеттенсит, Кв – кварц, Пф – пирофанит. *Номера образцов:* *a* – ПР-51, *б* – М1-2/3, *в* – М1-1/2, *г* – М1-1/12е, *д, е* – М1-1/12а. Все образцы отобраны на участке Магнитный-1.

2.90/25, 2.60/100, 2.37/15, 1.89/20, 1.68/20, 1.61/30, 1.56/40. Их положение и интенсивность практически совпадают с эталонными данными (JCPD 10-354).

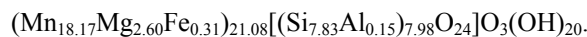
Титанит относится к типичным акцессорным минералам рудовмещающих углеродистых сланцев. Здесь он сконцентрирован в составе обогащенных тонкодисперсным органическим веществом кварц-мусковитовых слоях (см. фото 1, б). В марганцевых рудах титанит встречается значительно реже, чем в сланцах, вполне закономерно наблюдается на участках, где рудный осадок был разубожен одновременно и карбонатным (источником кальция), и терригенным материалом (источником титана). В процессе метаморфизма такие отложения дали начало спессартин-кальцитовым и актинолит-кальцитовым прослоям в общей массе карбонатно-силикатных руд. В этих же прослоях, помимо титанита, выявлены шамозит, стильпноелан, мусковит, цоизит и циркон. Титанит образует ксеноморфные по отношению к окружающим минералам зерна размером 10–20 мкм в поперечнике. Реже встречаются плохо сформированные кристаллы удлинённой формы (фото 12, з). Химический состав титанита из марганцевых пород следующий (масс.%): SiO₂ – 34.50, TiO₂ – 35.32, Al₂O₃ – 3.70, CaO – 27.43, MnO – 1.07, сумма – 102.02. Кристаллохимическая формула имеет вид



Гагеит диагностирован и охарактеризован предыдущими исследователями Парнокского месторождения – С. Онищенко, О. Беловой, В. Наседкиной и И. Коняевой. Результаты этих работ в кратком виде опубликованы Н. Н. Герасимовым с соавторами (1999). В изученных нами образцах гагеит не установлен. Поэтому ниже приведем его описание, заимствованное из отчетов предшественников.

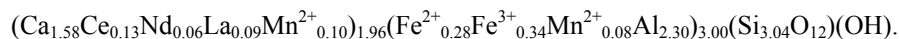
Гагеит встречается в качестве второстепенного минерала в составе оксидно-карбонатных марганцевых руд, где он ассоциирует с родохрозитом, гаусманнитом, пирохроитом, клинохлором и другими минералами. Содержание гагеита не превышает первых процентов от объема породы. Гагеит образует агрегаты псевдопластинчатых выделений, ориентированных согласно общей слоистости руд. «Пластинки» гагеита деформированы, их скопления нередко имеют струйчатую, плейчатую микротекстуру. Детальные исследования показали, что каждая такая «пластинка» состоит из тесно сросшихся и ориентированных параллельно друг другу игольчатых индивидов гагеита размером до 200 мкм по удлинению. В тесных сростаниях с гагеитом часто устанавливается марганцевый клинохлор.

В образце гагеит имеет желтовато-бурую, желто-оранжевую окраску. В шлифе минерал ярко-оранжевый, плеохроирует: N_p – желтый, N_g – темно-желтый, оранжевый; погасание прямое, удлинение положительное; $n_g = 1.750$, $n_p = 1.737$. Типичный микрозондовый анализ парнокского гагеита следующий (масс.%): SiO₂ – 22.84, Al₂O₃ – 0.36, FeO^{общ} – 1.07, MnO^{общ} – 62.69, MgO – 5.04, сумма – 92.00. Кристаллохимическая формула минерала имеет вид



Обращают внимание высокие концентрации в гагеите магния, что хорошо согласуется с ассоциацией этого минерала с хлоритом. Диагностика минерала подтверждена методом рентгенофазового анализа. Главные линии дифрактограммы следующие ($d(\text{Å})/I$): 9.71/40, 6.92/100, 6.19/40, 3.46/35, 3.35/30, 3.26/45, 3.09/25, 2.76/75, 2.73/50, 2.57/35. По положению и интенсивности они близки к эталонным данным (JCPD 20-723).

Цоизит в изученных рудах является редким акцессорным минералом. Он диагностирован методом электронной микроскопии в составе актинолит-кальцитового прослоя в родонитовой породе. Цоизит представлен единичными ксеноморфными зернами размером около 20 мкм в поперечнике, выполняющими интерстиции между игольчатыми кристаллами актинолита и изометричными выделениями кальцита и кварца (фото 13, в). В составе проанализированного цоизита постоянно определяется присутствие редкоземельных элементов (РЗЭ), суммарная концентрация которых составляет около 10 масс.%. Типичный микроанализ минерала таков (масс.%): SiO₂ – 36.00, Al₂O₃ – 23.22, FeO^{общ} – 8.81, MnO^{общ} – 2.56, CaO – 17.47, Ce₂O₃ – 4.13, Nd₂O₃ – 2.12, La₂O₃ – 2.75, сумма – 97.06. Эмпирическая кристаллохимическая формула соответствует 14 моль.% содержания алланитового минала:



Интересно отметить также, что в карбонатных рудах участка Восточный-2 обнаружен минерал группы эпидота (см. фото 7, з) с общими концентрацией лантаноидов более 20 масс.% и высоким содержанием марганца (масс.%): SiO₂ – 30.00, Al₂O₃ – 11.26, FeO^{общ} – 8.16, MnO^{общ} – 16.51, MgO – 0.99, CaO – 5.95, Ce₂O₃ – 18.79, Nd₂O₃ – 1.52, La₂O₃ – 3.83, сумма – 97.01. Его эмпирическая формула соответствует минералу изоморфного ряда **манганиандросит-Се-алланит-Се**:



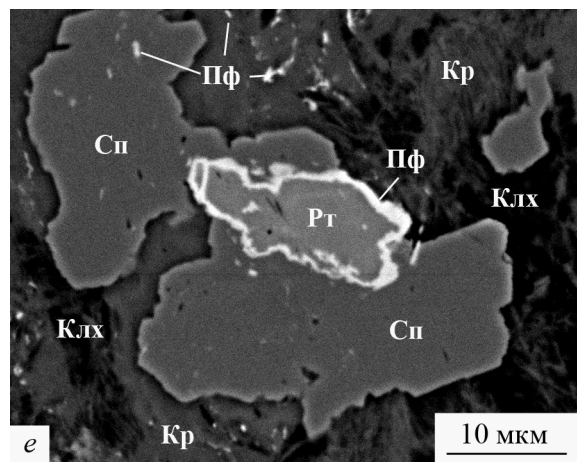
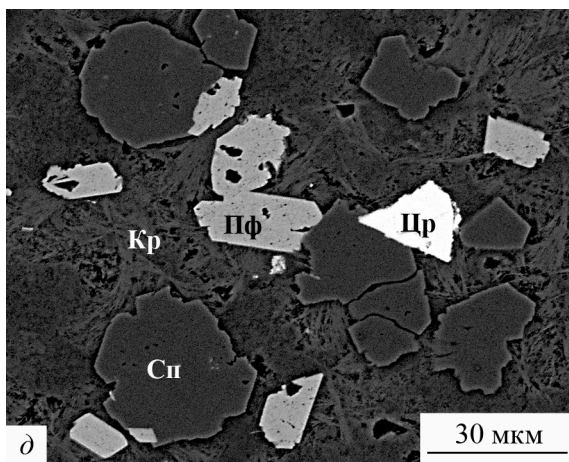
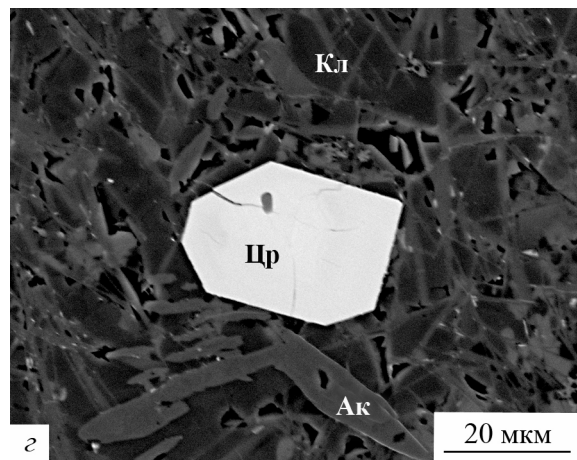
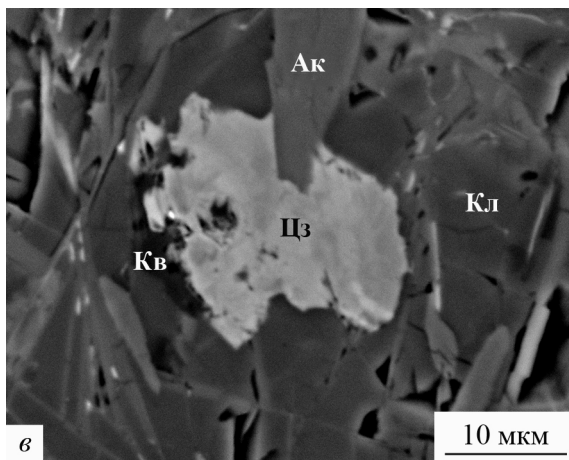
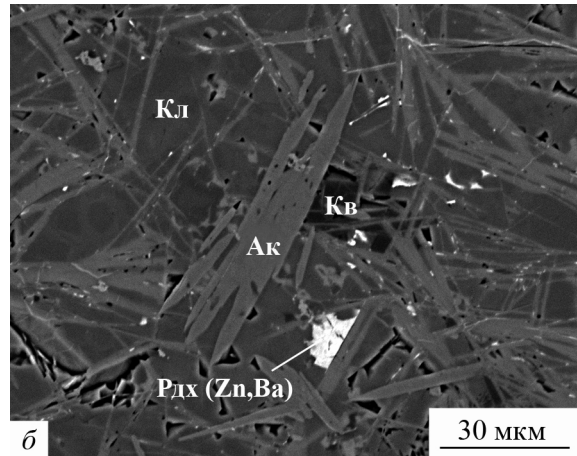
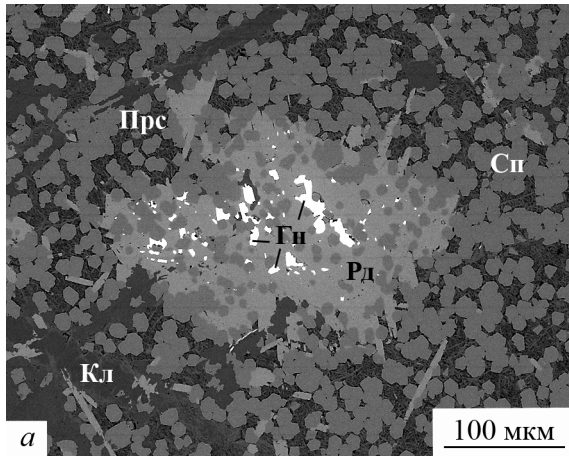


Фото 13. Минералы карбонатно-силикатных марганцевых руд

Фотографии шлифов в обратно-отраженных электронах. *а* – ксеноморфные зерна галенита в парсеттенит-спессартин-родонитовом агрегате, фрагмент родонитовой руды; *б-г* – актинолит-кальцитовый агрегат с зернами родохрозита, содержащего изоморфные примеси цинка и бария, цоизита (вариации серого тона обусловлены неравномерными концентрациями примесей редкоземельных элементов) и циркона соответственно, фрагмент родонитовой руды; *д* – зерна циркона и пирофанита в спессартин-кариопилитовом агрегате, фрагмент кариопилит-родохрозитовой руды; *е* – кайма пирофанита вокруг зерна рутила, фрагмент спессартин-кариопилитовой руды. *Минералы*: Цр – циркон, Сп – спессартин, Цз – цоизит, Рд – родонит, Ак – актинолит, Кр – кариопилит, Клх – клинохлор, Прс – парсеттенит, Кл – кальцит, Рдх (Zn, Ba) – родохрозит с примесями цинка и бария, Кв – кварц, Рт – рутил, Пф – пирофанит, Гн – галенит. *Номера образцов*: *а-г* – М1-1/12а (*а* – участок, обогащенный родонитом и спессартином, *б-г* – участок, обогащенный кальцитом и тремолитом), *д* – ПР-51, *е* – М1-1/8в. Все образцы отобраны на участке Магнитный-1.

Среди других РЗЭ в марганцевых рудах микронзондовым методом установлены *монацит-Се* и карбонат церия – предположительно *калькинсит*.

Ильваит – характерный минерал железных руд. Он встречается в магнетит-гриналитовых скоплениях в виде зерен неправильной формы размером 50–100 мкм (см. фото 2, *д, е*). Химический состав минерала следующий (масс.%): SiO₂ – 28.35, Fe₂O₃^{общ} – 55.20, MnO^{общ} – 1.36, CaO – 13.05, сумма – 97.96. Кристаллохимическая формула минерала имеет вид



Манганаксинит. Высокомарганцевый и безжелезистый аксинит был открыт Г. П. Барсановым в 1951 г. в породах Кожаевского месторождения на Южном Урале (Барсанов, 1951). Он назвал изученный минерал «*севергинитом*». Однако позднее Международная комиссия по новым минералам признала данный термин излишним и утвердила название «манганаксинит», а затем еще раз переименовала его в «аксинит-Мп» (Кривовичев, 2008). Идеальная формула манганаксинита имеет вид Ca₂MnAl₂(BSi₄O₁₅)(OH). Кроме того, аксиниты, где марганец не только практически полностью занимает отдельную структурную позицию, но и частично замещает кальций, относят к самостоятельному минеральному виду «*тинцениту*» с формулой (Ca_{2-x}Mn_x)MnAl₂(BSi₄O₁₅)(OH) (Jakob, 1923; Sanero, Gottardi, 1968; Fleischer, Mandarino, 1995; Strunz, Nickel, 2001).

На наш взгляд, выделение «тинценита» как самостоятельного вида излишне. Дело в том, что к нему предлагают относить аксинит с Ca < 1.5 к.ф. и Mn^{общ} ≥ 1.5 к.ф. (Mn >> Fe) (Sanero, Gottardi, 1968). Однако такой минерал в природе встречается чрезвычайно редко. Более того, содержание кальция в нем лишь очень немного (в пределах аналитической ошибки) меньше 1.5 к.ф., и соответственно доля марганца на месте кальция ничтожно превышает 0.5 к.ф. Во многих группах минералов марганец может быть доминирующим элементом в одной структурной позиции и дополнительно замещать кальций в другой позиции. В частности, такая ситуация часто свойственна родониту (Ca,Mn)Mn₄(Si₅O₁₅). Ни здесь, ни в большинстве других примеров неполный изоморфизм Ca²⁺ ↔ Mn²⁺ не служит основанием для выделения дополнительных минеральных видов. Не должно делаться исключение и для группы аксинита, потому следует оставить один марганцевый вид – манганаксинит (он же аксинит-Мп).

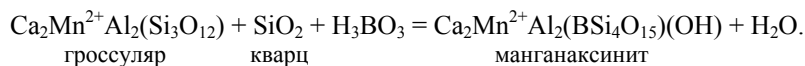
На Парнокском месторождении манганаксинит является второстепенным минералом карбонатно-силикатных руд. Общее его содержание в рудах не превышает 1 об.%, но в некоторых прослоях оно может достигать 5–10 об.%. Особенно крупные скопления манганаксинита изредка наблюдаются в секущих руду прожилках. Здесь минерал образует крупные (до 1 см в длину) пластинчатые, клиновидные кристаллы, сростающиеся с кварцем и кальцитом.

Окраска манганаксинита в образце светлая канареечно-желтая, в шлифах минерал бесцветный, не плеохроирует, кристаллы часто деформированы, что проявляется в волнообразном или мозаичном погасании, $n_m \approx 1.69$, $n_g - n_p \approx 0.010 - 0.012$, хорошо проявлены трещины спайности, пересекающиеся под углом 90°.

Химический состав парнокского манганаксинита представлен в табл. 8. Для минерала характерны высокие содержания марганца: во всех анализах Mn >> 1 к.ф. (от 1.16 до 1.46 к.ф.). В структуре минерала марганец не только практически полностью оккупирует позицию Y, но частично вытесняет кальций в позиции X. Такой состав манганаксинита типичен для многих марганцевых месторождений.

Рентгенограмма изученного манганаксинита по положению большинства максимумов сходна с эталонными данными (JCPD 27-84, 6-444). Главные линии дифрактограммы следующие ($d(\text{Å})/I$): 6.30/20, 3.46/80, 3.15/100, 2.972/35, 2.886/30, 2.811/100, 2.785/25, 2.572/20, 2.556/30, 2.457/20, 2.181/20, 2.161/25, 2.156/25, 1.920/25, 1.781/25.

Появление манганаксинита в метаморфизованных марганцевых отложениях контролируется несколькими факторами. Во-первых, низкими температурами и давлениями минералообразования. Практически все содержащие манганаксинит отложения метаморфизованы в *PT*-условиях не выше пренит-пумпеллитовой или пренит-актинолитовой фации. При более высоких температурах манганаксинит неустойчив. В частности, Д. Кумбс с соавторами отмечал замещение аксинита дравитом при повышении температуры до уровня зеленосланцевой фации (Coombs e. a., 1996). Во-вторых, химическим составом рудоносных отложений, наличием в них кальция, алюминия, кремния и главным образом бора. При прочих равных именно повышение активности бора способствует кристаллизации манганаксинита, в противном случае в породе образуются другие фазы, например марганцевый гроссуляр. Взаимоотношения этого минерала с манганаксинитом можно представить в виде реакции типа



Химический состав (масс. %) и коэффициенты в кристаллохимических формулах манганаксинита

| Компоненты | Образец М1–1/12 | | | | | |
|---------------------------------------|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| SiO ₂ | 42.15 | 41.82 | 42.44 | 41.90 | 42.47 | 41.98 |
| Al ₂ O ₃ | 17.82 | 17.86 | 17.54 | 17.70 | 17.77 | 17.74 |
| FeO ^{общ} | 0.53 | 0.66 | 0.67 | 0.53 | 0.66 | 0.67 |
| MnO ^{общ} | 16.19 | 17.45 | 16.44 | 16.13 | 14.41 | 17.92 |
| CaO | 15.36 | 14.09 | 15.32 | 15.72 | 16.90 | 14.01 |
| С у м м а | 92.05 | 91.88 | 92.41 | 91.98 | 92.21 | 92.32 |
| Коэффициенты рассчитаны на 9 катионов | | | | | | |
| Si | 4.05 | 4.04 | 4.07 | 4.03 | 4.06 | 4.04 |
| Al | 2.01 | 2.03 | 1.98 | 2.00 | 2.00 | 2.01 |
| Fe | 0.04 | 0.05 | 0.05 | 0.04 | 0.05 | 0.05 |
| Mn | 0.89 | 0.88 | 0.90 | 0.93 | 0.89 | 0.90 |
| С у м м а Y | 0.93 | 0.93 | 0.95 | 0.97 | 0.94 | 0.95 |
| Mn | 0.42 | 0.54 | 0.43 | 0.38 | 0.27 | 0.56 |
| Ca | 1.58 | 1.46 | 1.57 | 1.62 | 1.73 | 1.44 |
| С у м м а X | 2.00 | 2.00 | 2.00 | 2.00 | 2.00 | 2.00 |
| O ²⁻ | 15.05 | 15.06 | 15.06 | 15.06 | 15.06 | 15.05 |

П р и м е ч а н и е. При расчете коэффициентов при атомах кислорода количества OH-групп и бора приравнены к единице для каждого. В таблице приведены анализы пластинчатого манганаксинита из прожилка, секущего родонитовую породу участка Магнитный-1.

В свою очередь, источник бора мог быть двойным. Бор мог либо изначально присутствовать в составе рудоносных отложений, либо поступал в них позже на этапах захоронения, метаморфизма или последующих тектонических деформаций марганцевых залежей.

В первом варианте бор, так же как марганец, железо, кремний и другие элементы, приносился в осадок субмаринными гидротермами. В осадке бор адсорбировался глинистым материалом, а затем при метаморфизме был мобилизован поровыми растворами и переотложен в виде манганаксинита. При этом новообразованный манганаксинит развивался как непосредственно по линзам глинистого протолита, так и по сети секущих породу трещин. Скорее всего, именно по такой схеме и образовывался манганаксинит Парнокского месторождения. Вмещающие породы здесь не несут признаков интенсивной метасоматической переработки с участием вещества, поступившего из отдаленных внешних источников, а боровая минерализация не наблюдается в известняках и сланцах. Местный источник бора для рудоносных отложений наиболее вероятен. Об этом же свидетельствует тесная, неоднократно повторяющаяся в природе ассоциация манганаксинита с марганцевоносными метаосадками, образующимися в разных геологических обстановках. Второй сценарий, т. е. когда бор поступил в марганцевые залежи не на этапе седиментации, а позже, также не исключен полностью, хотя он менее очевиден.

Родонит – один из главных породообразующих минералов марганцевых руд Парнокского месторождения. Выделяются две генерации родонита. Родонит первой генерации слагает основную массу карбонатно-силикатных руд. Здесь он совместно с кариопилитом, клинохлором, спессартином, парсеттенситом, кальцитом, кварцем и некоторыми другими минералами формирует прослои, линзы и неправильные по форме обособления. Нередки и субмономинеральные агрегаты раннего родонита. Родонит-I представлен вытянутыми таблитчатыми кристаллами размером около 100–300 мкм по удлинению (фото 11 и 12). Кристаллы родонита-I нередко блочные, плохоокристаллизованные, насыщенные включениями окружающих фаз. Родонит второй генерации развивается в участках механических деформаций пород. Он слагает секущие руды прожилки, а также образуется в местах брекчирования путем замещения более ранних тефроит-родохрозитовых, тефроитовых, тефроит-кариопилитовых агрегатов. Кроме того, поздний родонит развивается в виде сегрегационных прожилков в массе раннего родонита. Как правило, поздний родонит представлен хорошо образованными таблитчатыми кристаллами, размер которых достигает 3 см по удлинению. Объемы отдельных гнезд крупно-таблитчатого родонита-II составляют десятки кубических сантиметров и представляют собой прекрасный поделочный камень.

В образцах родонит имеет розовую и малиновую окраски различных оттенков. В проходящем свете родонит бесцветен, не плеохроирует, погасание косое, у деформированных кристаллов веерообразное или облачное (мозаичное), $n_m \approx 1.75$, $n_g - n_p \approx 0.009 - 0.012$. У таблитчатых зерен всегда хорошо видны трещины спайности, пересекающиеся под углом около 90° .

Химический состав (табл. 9) парнокского родонита тривиален для этого минерала.

Таблица 9

Химический состав (масс. %) и коэффициенты в кристаллохимических формулах родонита и пироксмангита

| Компоненты | Номера образцов | | | | | | |
|--------------------------------|---|-------|-------|----------|---------|-------|-------|
| | M1-1/12 | | | M1-1/12a | M1-1/96 | | Пч* |
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| SiO ₂ | 46.72 | 46.90 | 46.68 | 47.02 | 46.49 | 46.70 | 46.52 |
| Al ₂ O ₃ | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 1.52 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| FeO ^{общ} | 0.52 | 0.00 | 0.51 | 0.97 | 1.07 | 1.31 | 0.59 |
| MnO ^{общ} | 48.03 | 47.16 | 46.77 | 42.33 | 47.59 | 45.84 | 48.06 |
| MgO | 0.51 | 0.66 | 0.50 | 1.26 | 0.16 | 0.27 | 1.05 |
| CaO | 4.10 | 5.03 | 5.03 | 7.04 | 5.27 | 5.62 | 3.48 |
| С у м м а | 99.88 | 99.75 | 99.49 | 100.14 | 100.58 | 99.74 | 99.70 |
| «О» | | | | | | | 15 |
| | Коэффициенты в кристаллохимических формулах | | | | | | |
| Si | 5.02 | 5.02 | 5.02 | 4.94 | 4.98 | 5.01 | 7.00 |
| Al | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.19 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| Fe | 0.05 | 0.00 | 0.05 | 0.09 | 0.10 | 0.12 | 0.07 |
| Mn | 3.84 | 3.86 | 3.84 | 3.56 | 3.93 | 3.82 | 5.69 |
| Mg | 0.08 | 0.11 | 0.08 | 0.20 | 0.03 | 0.04 | 0.24 |
| С у м м а M ₁₋₅ | 3.97 | 3.97 | 3.97 | 4.04 | 4.06 | 3.98 | 6.00 |
| Mn | 0.53 | 0.42 | 0.42 | 0.21 | 0.39 | 0.35 | 0.44 |
| Ca | 0.47 | 0.58 | 0.58 | 0.79 | 0.61 | 0.65 | 0.56 |
| С у м м а M ₅ | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 |

Примечание. * – данные для образца Пч заимствованы из отчета С. Онищенко и О. Беловой. «О» – количество атомов кислорода, на которые рассчитывались коэффициенты в кристаллохимических формулах. *Минералы*: 1–6 – родонит, 7 – пироксмангит. Все анализы представляют родонитовые породы участка Магнитный-1. Анализы 1–4 и 7 – родонит и пироксмангит из основной массы породы, анализы 5 и 6 – из секущего порою прожилка.

Рентгенограмма парнокского родонита по положению большинства максимумов сходна с эталонными данными (JCPD 25-1369). Главные линии дифрактограммы следующие ($d(\text{Å})/I$): 4.74/50, 3.54/40, 3.33/30, 3.14/30, 3.09/20, 2.96/100, 2.94/90, 2.75/80, 2.66/50, 2.57/60, 2.231/40, 2.18/50.

Пироксмангит в изученных нами образцах диагностирован не был. Но предыдущие исследователи (Герасимов и др., 1999) отмечали этот минерал в качестве второстепенного компонента карбонатно-силикатных марганцевых руд. По характеру ассоциаций и особенностям морфологии пироксмангит полностью идентичен родониту. Более того, оба минерала встречаются в виде тесных сростков друг с другом. Чрезвычайно близки и физические свойства пироксмангита и родонита. Различить их в шлифах практически невозможно, особенно в плохоокристаллизованных агрегатах. Надежным методом диагностики пироксмангита является рентгенофазовый анализ. По данным С. Онищенко и О. Беловой главные линии дифрактограммы парнокского пироксмангита следующие ($d(\text{Å})/I$): 4.73/60, 3.47/90, 3.33/30, 3.18/20, 3.13/70, 3.04/30, 3.01/15, 2.96/100, 2.68/75, 2.63/20, 2.61/20. Химический состав пироксмангита (табл. 9) отличается от состава родонита более низкими содержаниями кальция, что типично для этой пары минералов (см., например, Brown e. a., 1980; Брусницын, 2009, 2013б).

Минералы группы амфибола. В изученных породах они представлены *гронеритом*, *тремолитом* и *актинолитом*. Первый из них встречается в качестве редкого акцессорного минерала железных руд. Мельчайшие (10–20 мкм по удлинению) игловатые выделения гронерита удалось диагностировать методом электронной микроскопии в гриналитовой массе. Химический состав парнокского гронерита (табл. 10) приближается к теоретическому для этого минерала $\text{Fe}_7(\text{Si}_8\text{O}_{22})(\text{OH})_2$, от которого отличается незначительными примесями алюминия, магния, марганца и кальция: 0.05–0.09 к.ф. каждого элемента.

Тремолит – второстепенный минерал рудовмещающих известняков, а актинолит – обогащенных

Химический состав (масс. %) и коэффициенты в кристаллохимических формулах амфиболов и слюд

| Компоненты | Номера образцов | | | | | | |
|--------------------------------|---|---------|----------|-------|-------|----------|----------|
| | Амфиболы | | | | Слюды | | |
| | M1-1/32 | M1-1/20 | M1-1/12a | | B2-3 | M1-1/12e | M1-1/12a |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | |
| SiO ₂ | 50.01 | 58.96 | 55.09 | 53.77 | 53.06 | 49.90 | 49.58 |
| Al ₂ O ₃ | 0.50 | 0.00 | 0.88 | 1.15 | 22.49 | 24.51 | 34.33 |
| FeO ^{общ} | 43.45 | 1.99 | 12.31 | 3.19 | 5.57 | 4.56 | 1.37 |
| MnO ^{общ} | 0.61 | 1.75 | 4.36 | 15.23 | 0.00 | 3.49 | 0.00 |
| MgO | 3.69 | 22.58 | 12.85 | 13.88 | 3.89 | 2.64 | 0.75 |
| CaO | 0.30 | 13.57 | 13.06 | 10.98 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| K ₂ O | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 10.55 | 10.00 | 9.12 |
| С у м м а | 98.56 | 98.85 | 98.55 | 98.20 | 95.56 | 95.10 | 95.15 |
| «О» | | | 23 | | | 11 | |
| | Коэффициенты в кристаллохимических формулах | | | | | | |
| Si | 8.01 | 8.01 | 7.98 | 7.85 | 3.58 | 3.43 | 3.22 |
| Al | 0.00 | 0.00 | 0.02 | 0.15 | 0.42 | 0.57 | 0.78 |
| С у м м а R _{IV} | 8.01 | 8.01 | 8.00 | 8.00 | 4.00 | 4.00 | 4.00 |
| Al | 0.09 | 0.00 | 0.13 | 0.05 | 1.37 | 1.41 | 1.85 |
| Fe | 3.95 | 0.23 | 1.49 | 0.39 | 0.31 | 0.26 | 0.07 |
| Mn | 0.00 | 0.18 | 0.53 | 1.60 | 0.00 | 0.20 | 0.00 |
| Mg | 0.88 | 4.57 | 2.77 | 3.02 | 0.39 | 0.27 | 0.07 |
| С у м м а R _{VI} | 4.92 | 4.98 | 4.92 | 5.06 | 2.07 | 2.14 | 1.99 |
| Ca | 0.05 | 1.98 | 2.03 | 1.72 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| Fe | 1.87 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| Mn | 0.08 | 0.02 | 0.00 | 0.28 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| С у м м а R _{VI} | 2.00 | 2.00 | 2.03 | 2.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| K | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.91 | 0.88 | 0.76 |

Примечание. «О» – количество атомов кислорода, на которые рассчитывались коэффициенты в кристаллохимических формулах. *Минералы*: 1 – грюнерит, 2 – тремолит, 3 и 4 – марганцевый актинолит, 5 и 6 – алюмосиладонит (фенгит), 7 – иллит. *Минералогические разновидности пород*: M1-1/32 – магнетитовые руды, M1-1/20 – известняк, B2-3 – углеродистый известково-кремнисто-глинистый (кальцит-кварц-мусковитовый) сланец; марганцевые руды: M1-1/12a – родонитовая (3 и 7 – актинолит и иллит, ассоциирующие с кальцитом и стильномеланом, 4 – актинолит, ассоциирующий с родонитом, спессартином, парсеттенситом и кальцитом), M1-1/12e – кальцит-спессартиновая. Образцы отобраны на участках Магнитный-1 (M1-1/32, M1-1/20, M1-1/12a и M1-1/12e), Восточный-2 (B2-3).

кальцитом (кальцием) участков карбонатно-силикатных марганцевых руд. Минералы образуют игольчатые, удлинённо-призматические, веретеновидные кристаллы размером 30–70 мкм по удлинению. Встречаются как изолированные кристаллы, так и их ажурные скопления, сцементированные кальцитом и кварцем (фото 13, б–з). Химический состав тремолита (табл. 10) из известняков характеризуется высокими содержаниями кремния, магния и кальция при низких концентрациях железа и марганца: 0.23 и 0.18 к.ф. соответственно. По сравнению с тремолитом актинолит из марганцевых руд более сложный. К главным минералообразующим элементам (Si, Mg и Ca) здесь добавляются железо и марганец (до 1.49 и 1.60 к.ф. соответственно), а также алюминий (до 0.13 к.ф.). Величина $Mg/(Mg+Fe+Mn)$ в данном амфиболе равна 0.56–0.60, что соответствует актинолиту (Номенклатура амфиболов, 1997). В одном случае (анализ 4 в табл. 10) концентрация $Mn^{2+} > 1$ к.ф., согласно рекомендациям КНМНМ ММА по номенклатуре амфиболов (Номенклатура амфиболов, 1997) такой минерал должен называться *манганоактинолитом*.

Слоистые силикаты со структурой типа серпентина. На Парнокском месторождении установлено пять минералов, обладающих кристаллической структурой, близкой к структуре серпентина. Это *кариопилит*, *гриналит*, *фриделит*, *бементит* и *келлиит*. Диагностика трех из них – кариопилита, фриделита и бементита – вызывает определенные трудности. Помимо сходства структуры, они имеют близкие химические составы и, как следствие, почти одинаковые физические свойства. Различить их удастся по совокупности характеристик – конфигурациям рентгенограмм, тонким отличиям в химическом составе и особенностям морфологии. Но и такой подход,

Химический состав (масс. %) и коэффициенты в кристаллохимических формулах карнопилита и гриналита

| Компоненты | Номера образцов | | | | | | | | | | |
|---------------------------------------|-----------------|--------|---------|-------|---------|-------|---------|--------|--------|------------|-------|
| | ПВ-72* | В1-9/2 | М1-1/3д | | М1-1/9б | | М1-1/13 | М1-1/8 | | | |
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
| SiO ₂ | 36.10 | 36.80 | 36.33 | 37.31 | 37.35 | 36.35 | 36.28 | 36.25 | 35.46 | 35.71 | 35.65 |
| Al ₂ O ₃ | 0.45 | 0.00 | 1.22 | 1.45 | 2.49 | 5.74 | 1.68 | 1.53 | 1.56 | 1.16 | 0.80 |
| FeO ^{общ} | 52.04 | 48.84 | 0.30 | 0.14 | 7.69 | 9.33 | 0.00 | 1.18 | 0.66 | 0.92 | 0.53 |
| MnO ^{общ} | 2.19 | 2.62 | 49.17 | 48.12 | 38.24 | 34.89 | 48.65 | 48.20 | 49.47 | 49.18 | 51.01 |
| MgO | 0.24 | 0.77 | 1.10 | 1.76 | 4.48 | 4.73 | 1.85 | 1.18 | 1.54 | 1.19 | 0.87 |
| Cl | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.20 | 0.30 | 0.40 | 0.90 |
| С у м м а | 91.02 | 89.03 | 88.12 | 88.78 | 90.25 | 91.04 | 88.46 | 88.54 | 89.00 | 88.56 | 89.76 |
| O = Cl ₂ | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.05 | 0.07 | 0.09 | 0.21 |
| С у м м а | 91.02 | 89.03 | 88.12 | 88.78 | 90.25 | 91.04 | 88.46 | 88.49 | 88.93 | 88.47 | 89.55 |
| Коэффициенты рассчитаны на 26 зарядов | | | | | | | | | | | |
| Si | 3.95 | 4.06 | 3.99 | 4.02 | 3.90 | 3.71 | 3.95 | 3.97 | 3.89 | 3.95 | 3.94 |
| Al | 0.05 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.10 | 0.29 | 0.05 | 0.03 | 0.11 | 0.05 | 0.06 |
| С у м м а R _{IV} | 4.00 | 4.06 | 4.00 | 4.02 | 4.00 | 4.00 | 4.00 | 4.00 | 4.00 | 4.00 | 4.00 |
| Al | 0.01 | 0.00 | 0.15 | 0.18 | 0.21 | 0.40 | 0.17 | 0.17 | 0.09 | 0.10 | 0.04 |
| Fe | 4.77 | 4.51 | 0.03 | 0.01 | 0.67 | 0.80 | 0.00 | 0.11 | 0.06 | 0.09 | 0.05 |
| Mn | 0.20 | 0.24 | 4.57 | 4.39 | 3.38 | 3.02 | 4.48 | 4.47 | 4.60 | 4.60 | 4.77 |
| Mg | 0.04 | 0.13 | 0.18 | 0.28 | 0.70 | 0.72 | 0.30 | 0.19 | 0.25 | 0.20 | 0.14 |
| С у м м а R _{VI} | 5.02 | 4.88 | 4.93 | 4.86 | 4.96 | 4.94 | 4.95 | 4.94 | 5.00 | 4.99 | 5.00 |
| Cl | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.04 | 0.06 | 0.08 | 0.17 |
| | Пр-51 | М1-2/3 | | | | М2-4 | | К-12 | К-18** | К-18г/10-2 | |
| | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 |
| SiO ₂ | 34.28 | 40.38 | 38.60 | 38.76 | 40.00 | 37.43 | 38.17 | 36.02 | 36.75 | 34.12 | 34.91 |
| Al ₂ O ₃ | 4.65 | 5.19 | 7.26 | 7.02 | 5.38 | 1.96 | 1.78 | 0.77 | 2.04 | 4.27 | 2.14 |
| FeO ^{общ} | 5.17 | 2.44 | 2.74 | 2.39 | 2.29 | 3.24 | 2.86 | 18.99 | 20.75 | 27.78 | 26.13 |
| MnO ^{общ} | 40.17 | 37.33 | 36.36 | 35.77 | 37.88 | 44.82 | 45.18 | 29.41 | 27.53 | 18.90 | 22.24 |
| MgO | 3.70 | 4.88 | 4.92 | 5.70 | 3.89 | 2.65 | 1.80 | 2.47 | 3.15 | 2.74 | 2.13 |
| С у м м а | 87.96 | 90.22 | 89.88 | 89.64 | 89.44 | 90.10 | 89.79 | 87.66 | 90.22 | 87.81 | 87.55 |
| Коэффициенты рассчитаны на 26 зарядов | | | | | | | | | | | |
| Si | 3.69 | 4.01 | 3.85 | 3.85 | 4.02 | 3.96 | 4.04 | 3.97 | 3.90 | 3.72 | 3.86 |
| Al | 0.31 | 0.00 | 0.15 | 0.15 | 0.00 | 0.04 | 0.00 | 0.03 | 0.10 | 0.28 | 0.14 |
| С у м м а R _{IV} | 4.00 | 4.01 | 4.00 | 4.00 | 4.02 | 4.00 | 4.04 | 4.00 | 4.00 | 4.00 | 4.00 |
| Al | 0.28 | 0.61 | 0.70 | 0.67 | 0.64 | 0.20 | 0.22 | 0.07 | 0.16 | 0.27 | 0.14 |
| Fe | 0.47 | 0.20 | 0.23 | 0.20 | 0.19 | 0.29 | 0.25 | 1.75 | 1.84 | 2.54 | 2.42 |
| Mn | 3.67 | 3.14 | 3.07 | 3.01 | 3.23 | 4.01 | 4.05 | 2.75 | 2.48 | 1.75 | 2.08 |
| Mg | 0.59 | 0.72 | 0.73 | 0.85 | 0.58 | 0.42 | 0.28 | 0.41 | 0.50 | 0.45 | 0.35 |
| С у м м а R _{VI} | 5.01 | 4.67 | 4.73 | 4.73 | 4.64 | 4.92 | 4.80 | 4.98 | 4.98 | 5.01 | 4.99 |

Примечание. * – данные для образца ПВ-72 заимствованы из работы Н. Н. Герасимова с соавторами (1999); ** – полный номер образца К-18г/10-1. Минералы: 1, 2, 21 и 22 – гриналит, 3-20 – карнопилит. Минералогические разновидности пород: ПВ-72 – магнетитовая руда, В1-9/2 – углеродистый известково-кремнисто-глинистый (кальцит-кварц-мусковитовый) сланец с линзами гриналитовой породы; марганцевые руды: М1-1/3д – карнопилит-тефроитовая, М1-1/9б – родохрозит-спессартин-карнопилитовая, М1-1/13 – тефроит-родохрозитовая, М1-1/18а – карнопилитовая, Пр-51 – кальцит-спессартин-карнопилитовая, М1-2/3 – карнопилит-тефроит-родохрозитовая, М2-4 – карнопилит-родохрозитовая, К-12 – тефроит-родохрозитовая, К-18 (он же К-18г/10-1) – родохрозитовая, К-18г/10-2 – карнопилит-кальцитовая. Образцы отобраны на участках: Магнитный-1 (ПВ-72, М1-1/3д, М1-1/9б, М1-1/13, М1-1/18а, Пр-51, М1-2/3), Магнитный-2 (М2-4), Восточный-1 (В1-9/2) и Восточный-2 (К-12, К-18г/10-1, К-18г/10-2).

к сожалению, далеко не всегда эффективен, тем более, когда эти минералы находятся совместно. В случае неопределенности, а также зачастую при петрографическом изучении пород в образцах и шлифах приходится использовать название самого распространенного из этих минералов – карнопилита – как единое (обобщающее) для любых серпентиноподобных силикатов марганца. Аналогичным образом при исследовании ультраосновных пород применяют групповой термин «серпентин», когда нет

возможности или необходимости диагностировать минерал до конкретного вида (антигорита, лизардита, хризотила и др.).

Гриналиит на Парнокском месторождении относится к породообразующим минералам железных руд, его средняя концентрация в рудах составляет от 2 до 10 об.%, достигая местами до 30 об.%. Линзовидные обособления гриналиита встречаются также в составе углеродистых мусковит-кварц-кальцитовых сланцев основного объема рудоносной толщи. Кроме того, в марганцевых рудах участка Восточный-2 установлены обогащенные железом представители изоморфного ряда кариопилит-гриналиит, в том числе минерал, в составе которого $Fe > Mn$, т. е. собственно гриналиит (анализы 21 и 22 в табл. 11).

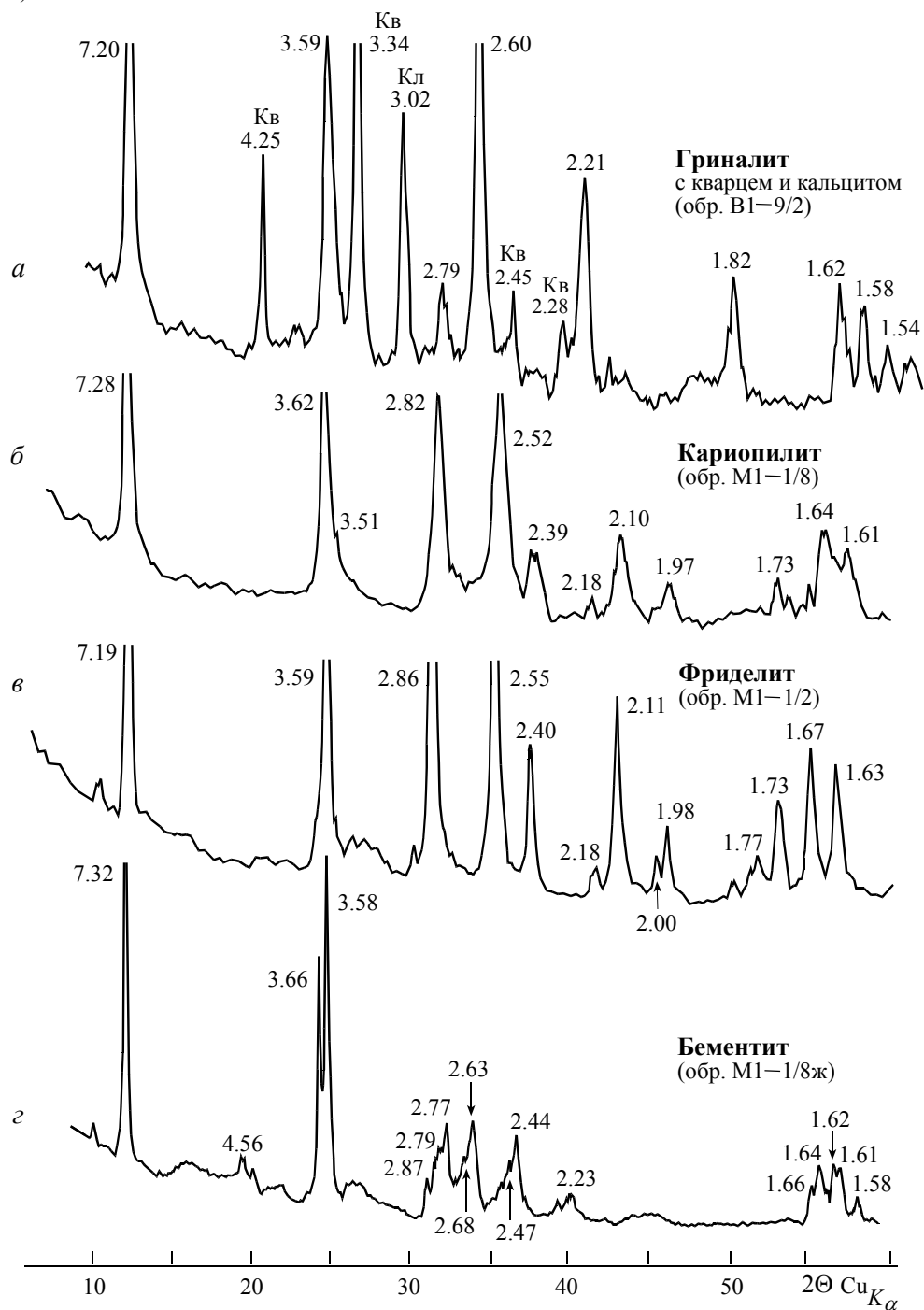


Рис. 8. Дифрактограммы слоистых силикатов
Цифрами отмечены межплоскостные расстояния (в Å). Жирным шрифтом выделены главные минералы, светлым – второстепенные. Буквами обозначены рефлексы минералов: Кв – кварца, Кл – кальцита.

Гриналит встречается в виде крипто-, микрочешуйчатых агрегатов, нередко неоднородно слоистого, глобулярного строения (см. фото 1, в, г и 2). В образце минерал темно-зеленый, в шлифах светло-зеленый, желтовато-зеленый, $n_g \approx n_m \approx 1.68$. В химическом составе гриналита (табл. 11, анализы 1 и 2) практически всегда отмечается примесь марганца. Минимальные концентрации этого элемента установлены в гриналите из железных руд и рудовмещающих сланцев. В гриналите из марганцевых руд содержания железа и марганца сопоставимы. Дифрактограмма парнокского гриналита (рис. 8, а) сопоставима с эталонными данными для этого силиката (JCPD 45-1353).

Кариопилит и **фриделит** – самые распространенные водосодержащие силикаты марганца в слабобетаморфизованных марганцевоносных породах. Минералы чрезвычайно сходны по условиям нахождения и особенностям конституции. На этом основании предлагалось объединить их в одну группу или даже признать модификациями одного и того же соединения (Peacor, Essen, 1980). Однако тонкими исследованиями кристаллических структур установлены различия между кариопилитом и фриделитом (Guggenheim, Eggleton, 1988, и др.). Сейчас они рассматриваются как самостоятельные минеральные виды.

Изучению кариопилита посвящено большое число работ. Некоторые исследователи на основании данных порошковой дифрактометрии и электронографии относят кариопилит к группе серпентина и рассматривают его как марганцевый аналог антигорита (Kato, 1963; Kato, Takeuchi, 1980; Минералы, 1992; Strunz, Nickel, 2001; Кривовичев, 2008). При этом отмечается, что стехиометрия кариопилита, как правило, отличается от $Mn_3(Si_2O_5)(OH)_4$ избытком атомов кремния и дефицитом октаэдрических катионов (Mn, Fe и Mg) до 0.20 и 0.35 формульных единиц соответственно. Это обстоятельство, так же как и в случае с антигоритом, объясняется несоразмерностью октаэдрических слоев, заполненных крупными катионами Mn^{2+} , и кремнекислородных сеток, в результате чего двуслойные пакеты волнообразно изгибаются и тетраэдры периодически меняют свою ориентировку, при этом в точках инверсии в октаэдрическом слое появляются вакансии.

Наиболее полное изучение кристаллической структуры кариопилита и его железистого аналога – гриналита с использованием комплекса методов, в том числе высокоразрешающей трансмиссионной электронной микроскопии, проведено С. Гуггенгеймом с соавторами (Guggenheim e. a., 1982; Guggenheim, Eggleton, 1988). Ими предложена идеализированная модель кремнекислородной сетки кариопилита. Она состоит из «островов» диаметром в три гексагональных кольца (SiO_4) -тетраэдров, которые соединены 3- и 4-членными кольцами инвертированных тетраэдров. Такая сетка отличается от кристаллических решеток и антигорита, и фриделита. Позже эти же авторы уточнили данную модель (Guggenheim, Eggleton, 1998). В последнем варианте кремнекислородная сетка кариопилита рассматривается как образованная «островами» 6-членных колец кремнекислородных тетраэдров, причем тетраэдры в смежных «островах» обращены своими вершинами в противоположные стороны, размерность «островов» и способы их соединения в единый слой могут быть различными – закономерный узор кремнекислородной сетки, скорее всего, отсутствует (рис. 9, а). В свою очередь, заселенный катионами марганца октаэдрический слой блюдцеобразно прогибается над «островами» тетраэдров, а на их границах содержит вакантные полиэдры. Количество «пустых» октаэдров в различных участках кристаллической решетки неодинаково в полном соответствии с числом инверсий кремнекислородной сетки в соответствующей области. Несмотря на высокую степень разупорядоченности в повторяемости смежных слоев, кариопилит имеет *1M* полиптипию. С. Гуггенгейм и Р. Эгглетон отнесли кариопилит к 1:1 слоистым силикатам и подчеркнули, что его структура имеет много общего с решеткой серпентинитов, но вместе с тем она характеризуется и яркими индивидуальными особенностями.

С учетом неполного соответствия кристаллической структуры и химического состава кариопилита марганцевому аналогу серпентина предлагались разные варианты написания кристаллохимической формулы этого минерала: $Mn_8(Si_6O_{15})(OH)_{10}$ (Peacor, Essen, 1980), $Mn_4(Si_5O_{11})(OH)_6$ (Abrecht, 1989), $Mn_{5.2}(Si_{4.4}O_{10})(OH)_8$ (Huebner e. a., 1992) и $Mn_5(Si_4O_{10})(OH)_6$ (Брусницын и др., 2000). Последний вариант представляется наиболее адекватным.

По сравнению с кариопилитом кристаллическая структура фриделита $Mn_8(Si_6O_{15})(OH,Cl)_{10}$ более совершенна (Frondele, Bauer, 1953; Dann e. a., 1981; Ozawa e. a., 1983; Guggenheim, Eggleton, 1988; Kato, Watanabe, 1991). Она построена из тетраэдрических и октаэдрических сеток, соединенных через общие вершины полиэдров. Тетраэдрическая сетка состоит из 6-, 4- и 12-членных колец кремнекислородных тетраэдров, причем в смежных 6-членных кольцах вершины тетраэдров обращены в противоположные стороны (рис. 9, б). Из-за несоответствия размеров октаэдрических и тетраэдрических сеток последняя искажает свою конфигурацию, приспособляясь к геометрии смежной октаэдрической сетки. В результате реальная структура фриделита заметно отличается от ее модели. Вполне возможно, что на самом деле структуры фриделита и кариопилита не так сильно различаются, как их идеализированные геометрические образы.

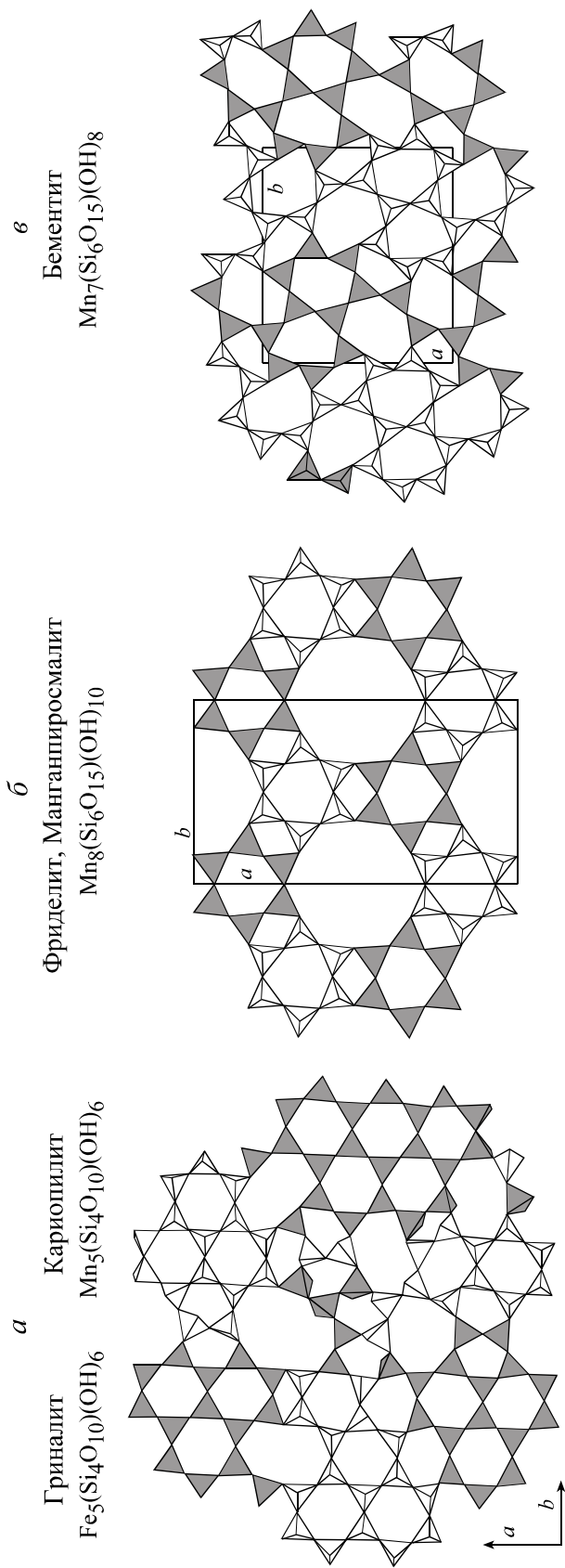


Рис. 9. Идеализированная (модельная) топология кремнекислородных сеток слоистых силикатов в проекцию на плоскость (001)
 Источники информации: *a* — С.Гуттенгейм, Р.Эгглетон (Guggenheim, Eggleton, 1998), *b* — Т.Каго, И.Ватанабе (Kato, Watanabe, 1991),
b — С.Гуттенгейм с соавторами (Guggenheim, Eggleton, 1998; Heinrich с.а., 1994).

На практике различить кариопилит и фриделит достаточно трудно. Сделать это удастся по распределению в минералах хлора, который почти всегда содержится в составе фриделита, но не характерен для кариопилита (Минералы, 1992). Если эта закономерность справедлива, то на Парнокском месторождении преобладает кариопилит, фриделит диагностируется реже; частота встречаемости фриделита выше в рудах восточной зоны, чем западной; минералы могут образовывать тесные сростки друг с другом (фото 9, в). Характеристику этих минералов дадим на примере кариопилита.

Кариопилит относится к породообразующим минералам, общее его содержание в марганцевых рудах составляет 10–15 об.%, местами достигает 50 об.%. Кариопилит представлен микрозернистыми спутанно-волоконистыми агрегатами тонкочешуйчатых зерен, а кроме того, комковатыми и более сложными по внутренней микроструктуре обособлениями – пятнами, «облаками» (фото 14 и 15). Совместно с другими минералами скопления кариопилита слагают субпараллельные прослои и линзы, ориентированные согласно общей слоистости породы. Встречаются также неправильные по форме выделения и, крайне редко, секущие прожилки. Кариопилит сосуществует со многими минералами, но особенно типичны его ассоциации со спессартином, тефроитом, бементитом и родохрозитом.

В образцах кариопилит имеет характерный халцедоновидный облик: окраска темно-коричневая, красновато-коричневая, излом раковистый, в тонких сколах просвечивает, мягкий (легко царапается булавкой). В шлифах кариопилит светло-желтый, слабо плеохроирует: N_g – желтый, N_p – бледно-желтый, почти бесцветный; $n_m \approx 1.65$, $n_g - n_p \approx 0.020 - 0.025$, из-за тонкозернистого строения агрегатов кажущееся двупреломление существенно ниже ($n_g - n_p \approx 0.007 - 0.012$) и минерал в скрещенных николях видится серым; погасание прямое; проявлена спайность в одном направлении.

Химический состав кариопилита и фриделита представлен в табл. 11 и 12. По соотношению катионов (Si, Al, Fe, Mn и Mg) эти минералы практически неразличимы. С учетом возможных изоморфных замещений большинство микрондовых анализов удовлетворительно рассчитывается на кристаллохимическую формулу как кариопилита, так и фриделита. Вместе с тем полученные анализы заметно различаются по содержанию хлора. Опираясь на предыдущих исследователей (Минералы, 1992), за фриделит нами принимался минерал с содержанием хлора 0.5 масс.% и выше (для изучен-

Таблица 12

Химический состав (масс. %) и коэффициенты в кристаллохимических формулах фриделита

| Компонент | Номера образцов | | | | | | | |
|---------------------------------------|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|---------|---------|
| | M1-1/2 | | | | K-12 | | K-25Б-5 | K-25Б-8 |
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| SiO ₂ | 35.09 | 35.24 | 34.75 | 35.16 | 34.47 | 34.88 | 33.67 | 33.10 |
| Al ₂ O ₃ | 1.91 | 1.96 | 1.18 | 1.20 | 0.00 | 0.00 | 1.57 | 2.04 |
| FeO ^{общ} | 1.56 | 1.33 | 1.35 | 1.50 | 7.03 | 13.88 | 11.01 | 4.73 |
| MnO ^{общ} | 48.87 | 50.00 | 50.60 | 51.46 | 46.26 | 38.84 | 38.91 | 47.76 |
| MgO | 0.67 | 0.52 | 0.69 | 0.00 | 0.47 | 0.99 | 3.03 | 0.39 |
| CaO | 0.14 | 0.00 | 0.29 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| Cl | 0.50 | 0.60 | 0.80 | 0.80 | 1.90 | 1.36 | 1.85 | 2.50 |
| С у м м а | 88.74 | 89.65 | 89.66 | 90.12 | 90.13 | 89.95 | 90.04 | 90.52 |
| O = Cl ₂ | 0.12 | 0.14 | 0.18 | 0.18 | 0.44 | 0.31 | 0.43 | 0.58 |
| С у м м а | 88.62 | 89.51 | 89.48 | 89.94 | 89.69 | 89.64 | 89.61 | 89.94 |
| Коэффициенты рассчитаны на 40 зарядов | | | | | | | | |
| Si | 5.98 | 5.96 | 5.94 | 6.00 | 6.01 | 6.03 | 5.77 | 5.77 |
| Al | 0.02 | 0.04 | 0.06 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.23 | 0.23 |
| С у м м а R _{IV} | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.01 | 6.03 | 6.00 | 6.00 |
| Al | 0.36 | 0.35 | 0.18 | 0.24 | 0.00 | 0.00 | 0.09 | 0.19 |
| Fe | 0.22 | 0.19 | 0.19 | 0.21 | 1.02 | 2.01 | 1.58 | 0.69 |
| Mn | 7.05 | 7.17 | 7.33 | 7.43 | 6.83 | 5.68 | 5.64 | 7.05 |
| Mg | 0.17 | 0.13 | 0.18 | 0.00 | 0.12 | 0.26 | 0.77 | 0.10 |
| Ca | 0.03 | 0.00 | 0.05 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| С у м м а R _{VI} | 7.83 | 7.84 | 7.93 | 7.88 | 7.97 | 7.95 | 8.08 | 8.03 |
| Cl | 0.15 | 0.17 | 0.23 | 0.23 | 0.57 | 0.40 | 0.54 | 0.75 |

П р и м е ч а н и е. Минералогические разновидности руд: M1-1/2 – фриделит из прожилка, секущего кариопилит-тефроит-родохрозитовую породу, K-12 – тефроит-родохрозитовая, K-25Б-5 и K-25Б-8 – родохрозитовые. Образцы отобраны на участках Магнитный-1 (M1-1/2) и Восточный-2 (K-12, K-25Б-5 и K-25Б-8).

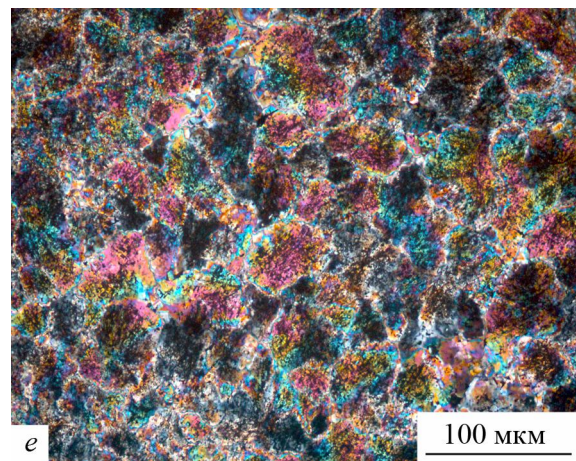
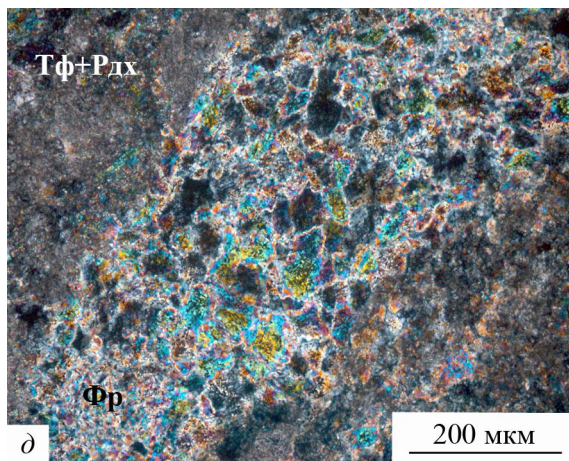
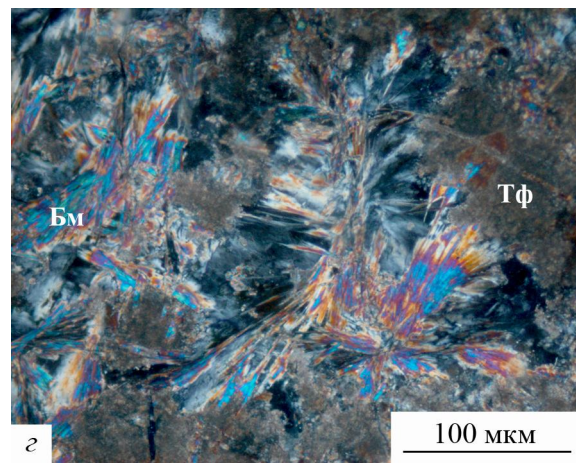
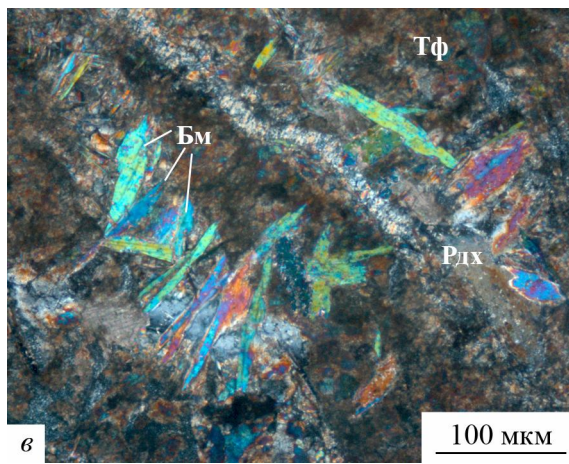
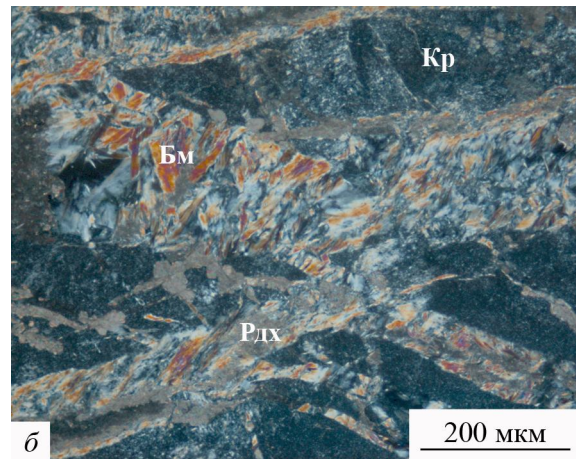
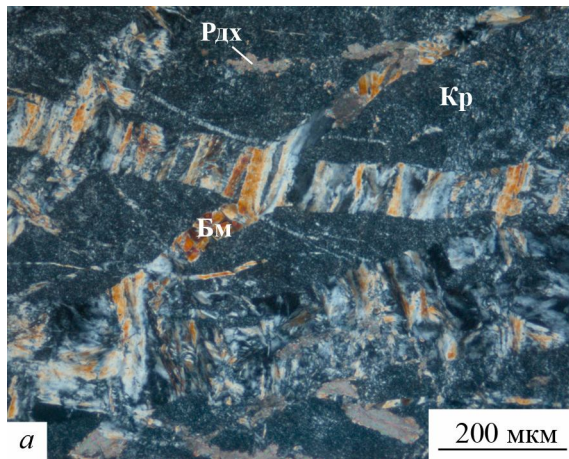


Фото 14. Минералы карбонатно-силикатных марганцевых руд

Фотографии шлифов, николи скрещены. *а, б* – прожилки параллельно-шестоватого агрегата бементита в массе спутанно-волокнистого карнопилита, фрагмент карнопилит-тефроитовой руды; *в, г* – сростки кристаллов бементита в комковатом агрегате тефроита: *в* – хорошо окристаллизованные пластинчатые кристаллы бементита, *г* – сноповидные сростки расщепленных пластинок бементита, фрагмент карнопилит-тефроитовой руды; *д, е* – прожилок, сложенный изометричными агрегатами («комками») фриделита в карнопилит-тефроит-родохрозитовой руде: *д* – общий вид, *е* – детали строения. *Минералы:* Тф – тефроит, Кр – карнопилит, Бм – бементит, Фр – фриделит, Рдх – родохрозит. *Номера образцов:* *а-г* – М1–1/3д, *д, е* – М1–1/2. Все образцы отобраны на участке Магнитный-1.

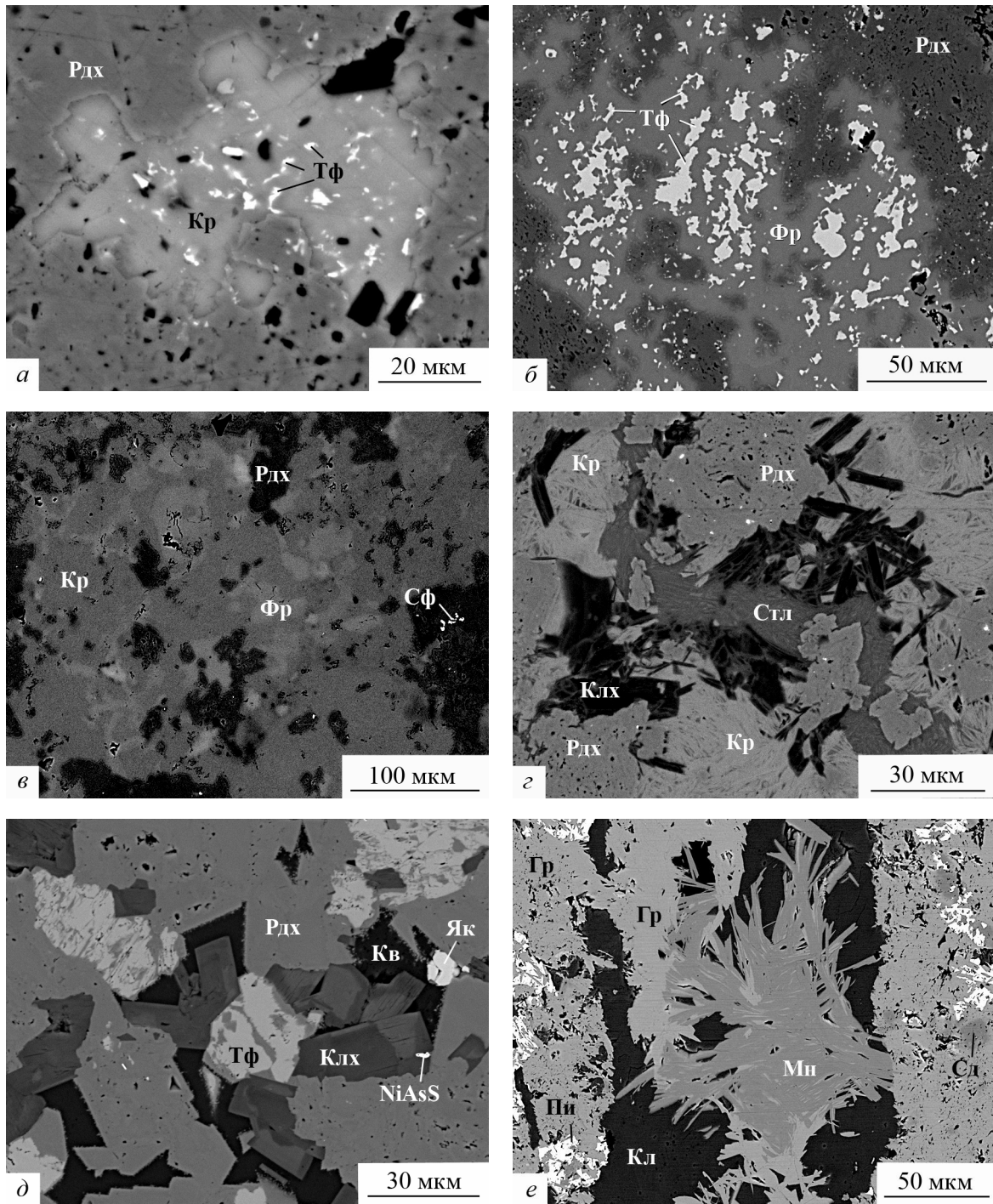


Фото 15. Минералы карбонатно-силикатных марганцевых руд

Фотографии шлифов в обратно-отраженных электронах. *а* – неправильное по форме обособление кариопилита с включениями тефрита в родохрозитовой массе, фрагмент родохрозитовой руды, черное – поры; *б* – скопления изометричных зерен тефрита во фриделите, фрагмент родохрозитовой руды; *в* – участки фриделита (светло-серые) в кариопилитовой массе (темно-серая), фрагмент родохрозитовой руды; *г* – сростания родохрозита, кариопилита и зонального по составу марганцевого клинохлора (черные участки обогащены магнием, светлые каемки – железом), рассекаемые прожилком стильномелана, фрагмент родохрозитовой руды; *д* – сростания кварца, родохрозита, тефрита и зонального по составу марганцевого клинохлора (темные участки обогащены магнием, более светлые – железом), фрагмент родохрозитовой руды; *е* – кальцит-гриналит-миннесотаитовый прожилок в кальцит-кварц-гриналитовой породе. *Минералы:* Кр – кариопилит, Фр – фриделит, Гр – grinалит, Мн – миннесотаит, Клх – клинохлор, Стл – стильномелан, Тф – тефрит, Рдх – родохрозит, Сд – сидерит, Кл – кальцит, Кв – кварц, Як – якобит, Сф – сфалерит, Пи – пирит, NiAsS – герсдорфит. *Номера образцов:* *а* – М1–1/1, *б*, *в* – К–12, *г* – К–18г/10–1, *д* – М1–1/6, *е* – В1–9/2. *Участки месторождения:* *а* и *д* – Магнитный-1, *б*–*г* – Восточный-2, *е* – Восточный-1.

ных проб – до 2.5 масс.%). Корректность такого подхода отчасти удалось подтвердить данными рентгенофазового анализа (например, для образца М1–1/2).

Химический состав фриделита характеризуется низкими содержаниями элементов-примесей – Al, Fe и Mg. Среди них самые высокие концентрации выявлены у железа в образцах из участка Восточный-2 (анализы 5–8 в табл. 12). Но и здесь максимальная доля этого элемента не превышает 25% от общего количества октаэдрических катионов. По сравнению с фриделитом химический состав кариопилита отличается большим разбросом концентраций алюминия, железа и магния. Интересно, что увеличение содержания магния в кариопилите, как правило, сопровождается соответствующим ростом концентраций алюминия, и соотношение этих элементов сохраняется близким к 1:1 (рис. 10, а). Обогащенные алюминием и магнием кариопилиты приближаются по составу к марганцевым хлоритам. В кариопилите из участка Восточный-2 установлены высокие концентрации железа, сопоставимые с концентрациями марганца (анализы 18 и 19 в табл. 11). В этих же рудах встречен марганцевый гриналит Fe > Mn (анализы 21 и 22). Если кариопилит и фриделит образуют тесные сростания, то содержания элементов-примесей выше в первом из них (образец К–12). Составы парнокского кариопилита и фриделита сопоставимы с их анализами из других месторождений.

Полученные нами дифрактограммы обоих минералов соответствуют эталонным данным: для кариопилита JCPD 31-831, 38-422 (Yoshimura e. a., 1958; Guggenheim e. a., 1982; Guggenheim, Eggleton, 1988), для фриделита JCPD 33-890, 35-572 (Guggenheim, Eggleton, 1988). Вместе с тем, как хорошо видно на рис. 8, б и в, рентгенограммы кариопилита и фриделита имеют много общего. По положению пиков они почти идентичны, но отличаются по интенсивностям и полуширинам линий, а также по степени разрешения расположенных рядом рефлексов. При одинаковых условиях съемки дифрактограммы кариопилита всегда более диффузные, чем дифрактограммы фриделита. Рентгеновские пики у кариопилита обладают большей шириной, меньшей интенсивностью и геометрически менее правильным профилем, типичны частичные наложения линий с близкими межплоскостными расстояниями. Тем не менее принципиальное сходство рентгенограмм кариопилита и фриделита вполне очевидно, и оно уже неоднократно отмечалось исследователями. С учетом почти одинакового химического состава подобное сходство дифракционных картин, на наш взгляд, дает веские основания считать кариопилит и фриделит двумя структурными модификациями одного минерала. Первый из них представляет структурно менее упорядоченную разновидность, второй – более упорядоченную. Таким образом, мы разделяем мнение Д. Пикора и Е. Эссена (Peacor, Essen, 1980) о принадлежности кариопилита и фриделита к одной группе минералов. Важно отметить, что эта точка зрения принципиально не противоречит рассмотренным в начале данного раздела результатам исследований кристаллических структур слоистых силикатов, но только, если принимать во внимание не идеальную (модельную), а реальную (с дефектами) топологию кремнекислородных сеток кариопилита и фриделита. Этот вопрос требует дальнейших исследований.

Если в пробе присутствуют и кариопилит, и фриделит, то отличить их друг от друга рентгеновскими методами не удастся. Чаще всего интегральная дифракционная картина ближе к данным для кариопилита. Результаты рентгенофазового анализа позволяют подозревать наличие в парнокских рудах и еще одного слоистого силиката марганца полиморфного аналога фриделита тригональной сингонии – *мангантиросмалита*. Но уверенно говорить об этом пока рано.

Бементит. Кремнекислородная сетка бементита состоит из сдвоенных 6-членных колец кремнекислородных тетраэдров, соединенных 5- и 7-членными кольцами тетраэдров (Guggenheim, Eggleton, 1988; Heinrich e. a., 1994). В каждой паре 6-членных колец вершины тетраэдров направлены в противоположные стороны, а в 5- и 7-членных кольцах два тетраэдра ориентированы в одну сторону, а оставшиеся – в другую (см. рис. 9, в). Топологию кремнекислородной сетки бементита можно рассматривать и как параллельное соединение сложных по геометрической конфигурации лент SiO₄-тетраэдров, где в смежных лентах свободные вершины тетраэдров развернуты на 180°. Бементит обладает более совершенной кристаллической структурой, чем кариопилит. Тем не менее в рисунках кремнекислородных сеток обоих минералов существуют сходные фрагменты, что и предопределяет близость их диагностических характеристик и условий образования.

На Парнокском месторождении бементит относится к второстепенным минералам марганцевых руд. Среднее количество бементита в рудах участка Магнитный-1 составляет около 3 об.%. На других участках он более редок. Бементит, как правило, тесно ассоциирует с кариопилитом. Причем по отношению к кариопилиту бементит является отчетливо более поздним минералом. В кариопилитовых агрегатах бементит чаще всего образует серии секущих прожилков параллельно-шестоватого, асбестовидного строения (фото 14, а, б). Мощность этих прожилков чаще всего составляет доли миллиметров. Но вместе с тем известны образцы, где мощность бементитовых прожилков 1–2 см. В таком варианте они обычно имеют зональное строение: зальбанды сложены бементитом, а осевые зоны – кальцитом и/или родонитом. Другая характерная форма выделений бементита – скопления хорошо

сформированных пластинчатых кристаллов размером до 300 мкм по удлинению, образующих в кариопилитовой массе тесные срастания с тефроитом (фото 14, в, з). Здесь встречаются как единичные пластины бементита, так и их сноповидные, радиально-лучистые или более сложные по морфологии сростки. Из приведенных наблюдений со всей очевидностью следует, что бементит кристаллизуется за счет преобразования предшествующей ей кариопилитовой массы. Одновременно с трансформацией кариопилит → бементит происходит реакция кариолитит → тефроит. Вероятнее всего, эти процессы взаимосвязаны. Кроме того, на месторождении наблюдаются параллельно-шестоватые или спутанно-волоконистые прожилки бементита, секущие родохрозитовые и другие разновидности руд.

В образце бементит светлый золотисто-желтого или розовато-кремового цвета с перламутровым блеском. Минерал хрупкий, мягкий, имеет слюдоподобную спайность в одном направлении. В шлифах он бесцветный, не плеохроирует, погасание прямое, нередко волнистое; $n_g \approx n_m = 1.658$, $n_g - n_p = 0.025 - 0.028$, $-2V \approx 5^\circ$.

Химический состав бементита (табл. 13) отличается от составов кариопилита и фриделита пропорциями кремния и октаэдрических катионов (Fe, Mn, Mg), а также низкими концентрациями алюминия (рис. 10, а). Хлор в составе бементита не установлен.

Таблица 13

Химический состав (масс. %) и коэффициенты в кристаллохимических формулах бементита

| Компоненты | Номера образцов | | | | | | | | | | |
|---------------------------------------|-----------------|-------|-------|-------|-------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | M1-1/3д | | | | | M1-1/8ж | | | | | |
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
| SiO ₂ | 38.68 | 38.53 | 39.50 | 38.74 | 38.86 | 38.50 | 38.69 | 37.90 | 39.38 | 39.27 | 36.26 |
| Al ₂ O ₃ | 0.07 | 0.43 | 0.49 | 1.21 | 1.35 | 0.77 | 0.00 | 0.00 | 0.85 | 0.79 | 0.00 |
| FeO ^{общ} | 0.20 | 0.20 | 0.06 | 0.00 | 0.00 | 3.96 | 4.19 | 3.22 | 3.04 | 2.69 | 4.50 |
| MnO ^{общ} | 50.73 | 50.12 | 51.57 | 50.08 | 50.31 | 44.91 | 45.51 | 45.09 | 46.38 | 46.54 | 45.64 |
| MgO | 0.85 | 0.82 | 0.14 | 0.00 | 0.00 | 2.77 | 1.46 | 2.49 | 2.00 | 1.98 | 1.86 |
| С у м м а | 90.53 | 90.10 | 91.76 | 90.03 | 90.52 | 90.91 | 89.85 | 88.70 | 91.65 | 91.27 | 88.26 |
| Коэффициенты рассчитаны на 38 зарядов | | | | | | | | | | | |
| Si | 6.03 | 6.02 | 6.03 | 6.03 | 6.02 | 5.91 | 6.04 | 5.98 | 5.98 | 5.99 | 6.00 |
| Al | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.09 | 0.00 | 0.00 | 0.02 | 0.01 | 0.00 |
| С у м м а R _{IV} | 6.03 | 6.02 | 6.03 | 6.03 | 6.02 | 6.00 | 6.04 | 5.98 | 6.00 | 6.00 | 6.00 |
| Al | 0.01 | 0.08 | 0.09 | 0.22 | 0.25 | 0.05 | 0.00 | 0.00 | 0.13 | 0.13 | 0.00 |
| Fe | 0.03 | 0.03 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.51 | 0.55 | 0.42 | 0.39 | 0.34 | 0.58 |
| Mn | 6.70 | 6.63 | 6.77 | 6.60 | 6.60 | 5.84 | 6.02 | 6.03 | 5.97 | 6.01 | 5.99 |
| Mg | 0.20 | 0.19 | 0.03 | 0.00 | 0.00 | 0.64 | 0.34 | 0.59 | 0.45 | 0.45 | 0.43 |
| С у м м а R _{VI} | 6.94 | 6.93 | 6.90 | 6.82 | 6.85 | 7.04 | 6.91 | 7.04 | 6.94 | 6.93 | 7.00 |

П р и м е ч а н и е. *Минералогические разновидности руд*: M1-1/3д – кариопилит-тефроитовая (анализы 1–4 – бементит, образующий тесные срастания с тефроитом в основной массе породы, анализы 4 и 5 – бементит из прожилка, секущего тефроит и кариопилит); M1-1/8ж – бементит из кальцитового прожилка, секущего тефроит-кариопилитовую породу. Все образцы отобраны на участке Магнитный-1.

Рентгенограмма бементита весьма специфична: на ней присутствуют три интенсивных пика ($d(\text{Å})/I$): одиночный 7.32/100 и двоянный 3.66/100 и 3.58/90, а остальные отражения имеют низкую интенсивность и часто плохо проявлены (JCPD 25-546, 44-4-1456; Guggenheim, Eggleton, 1988; Heinrich e. a., 1994). Именно такая конфигурация дифрактограммы установлена и для парнокского бементита (см. рис. 8, з). Трудность диагностики бементита рентгеновскими методами заключается в том, что его главные диагностические линии накладываются на отражения часто тесно ассоциирующихся с ним кариопилита и/или фриделита. Поэтому в пробах, где преобладает кариопилит (\pm фриделит), примесь бементита может быть мало заметна или даже пропущена.

Келлиит – очень редкий силикат марганца из группы серпентина. Минерал встречается в метаморфизованных марганцевых породах в ассоциации с родохрозитом, тефроитом, сонолитом, аллеганитом, галакситом и некоторыми другими фазами. Впервые келлиит был обнаружен на месторождении Балд Кноб в Северной Каролине, США (Reasog e. a., 1974), позже на месторождении Бонневаль во Франции (Chopin, 1978; Mottana, 1986). В России он найден на месторождениях Малоседейниковское, Средний Урал (Брусницын, 2000), и Парнокское (Брусницын, Калугин, 2012).

На Парнокском месторождении келлиит относится к числу аксессуарных минералов марганцевых руд. Он встречается в следующих ассоциациях: 1) совместно с пирохроитом, гаусманнитом и родохрозитом; 2) совместно с родохрозитом, тефроитом и гумитами (риббеитом, аллеганитом, сонолитом).

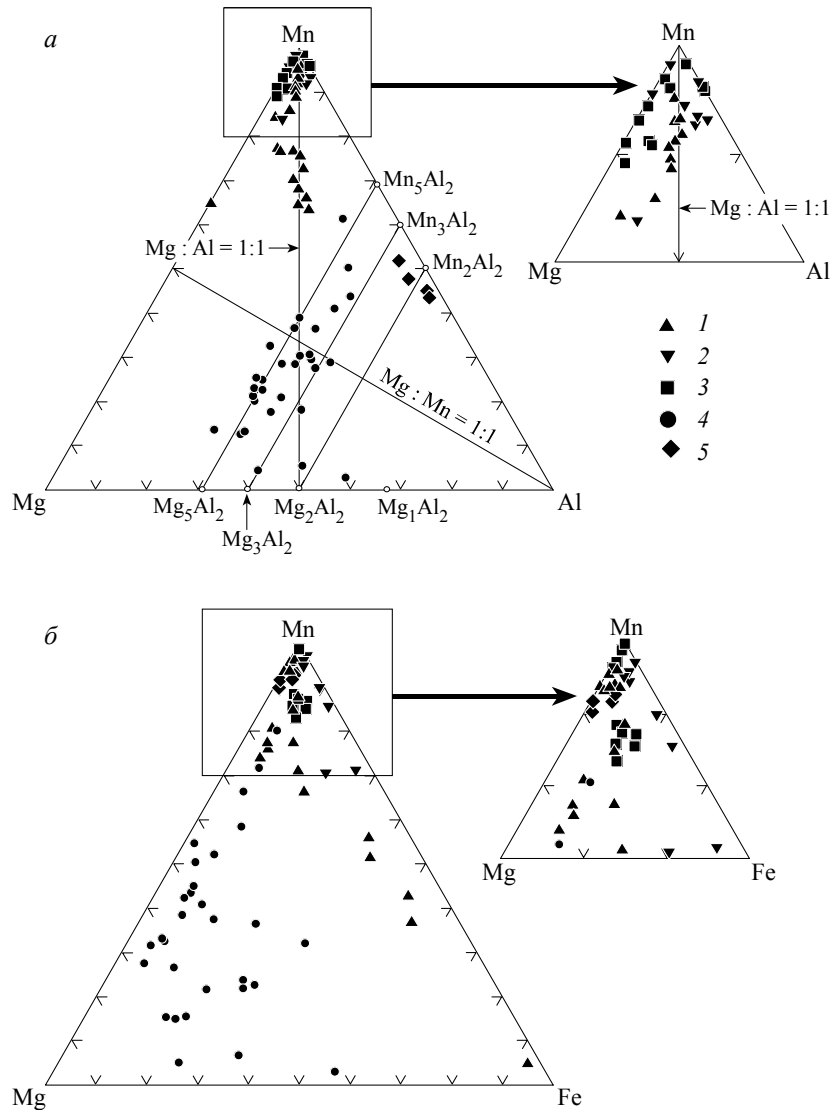


Рис. 10. Соотношение содержаний магния, марганца и алюминия (а), магния, марганца и железа (б) в слоистых силикатах
 Минералы: 1 – кариопилит и гриналит, 2 – фриделит, 3 – бементит, 4 – группы хлорита, 5 – келлиит.

Во всех случаях келлиит представлен мелкими (порядка 10–20 мкм по удлинению) пластинчатыми зернами, неравномерно рассеянными в породе (фото 10, е). Скорее всего, келлиит находится в равновесии с окружающими его минералами. На это указывают характер пространственного распределения келлиита, морфология его пластинок и особенности их взаимоотношений со смежными фазами. Очевидные признаки замещения келлиита (или, наоборот, келлиитом) других минералов не наблюдались.

Важно отметить, что на Парнокском месторождении в ассоциации с родохрозитом и тефроитом (\pm риббит, аллеганит, сонолит) несопоставимо чаще, чем келлиит, образуется другой силикат алюминия – спессартин. Данный гранат вообще является самым распространенным в природе Mn–Al–Si минералом. Келлиит не встречается совместно со спессартином – эти минералы всегда пространственно разобщены, и практически идентичные по составу минеральные ассоциации содержат либо келлиит, либо спессартин.

В проходящем свете келлиит имеет насыщенную коричневатую-желтую окраску. Плеохроизма не наблюдалось. Погасание прямое. Величины оптических констант $n_m \approx 1.65$, $n_g - n_p \approx 0.006 - 0.008$. У минерала иногда заметна спайность в одном направлении.

Диагностика келлиита в шлифах вызывает большие трудности, поскольку по морфологии и оптическим свойствам он очень сходен с марганцевыми хлоритами (пеннантитом, марганцевым клинохлором). Кроме того, в некоторых случаях на келлиит могут быть похожи и другие слоистые силика-

ты марганца, например карнопилит, бементит и фриделит. От келлиита они отличаются большей величиной двупреломления: $n_g - n_p \approx 0.025$. Однако в мелких зернах это свойство часто плохо проявлено.

Химический состав келлиита представлен в табл. 14. Там же для сравнения приведены анализы из месторождений Белд Кноб и Малоседельниковского. Как видно из таблицы, все химические составы келлиита в целом близки друг к другу. Установленные вариации в содержании элементов можно объяснить как погрешностями анализа, так и индивидуальными особенностями минерала из разных пород. По соотношению элементов рассчитанные коэффициенты в кристаллохимических формулах келлиита близки к таковым в теоретической формуле этого минерала.

Таблица 14

Химический состав (масс. %) и коэффициенты в кристаллохимических формулах келлиита

| Компоненты | Месторождение | | | | | |
|---------------------------------------|-----------------|-------|---------|-------|-----------|---------------------|
| | Парнокское | | | | Белд Кноб | Малоседельниковское |
| | Номера образцов | | | | | |
| | M1-1/1 | | M1-1/14 | M2-7 | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | |
| SiO ₂ | 17.85 | 18.06 | 17.87 | 18.88 | 17.60 | 17.35 |
| Al ₂ O ₃ | 32.51 | 31.77 | 28.87 | 25.46 | 28.55 | 27.33 |
| FeO ^{общ} | 0.99 | 1.06 | 0.53 | 0.00 | 1.96 | 1.36 |
| MnO ^{общ} | 37.67 | 37.83 | 40.26 | 42.12 | 38.84 | 41.61 |
| MgO | 1.07 | 1.17 | 2.31 | 2.05 | 2.97 | 0.00 |
| С у м м а | 90.09 | 89.89 | 89.84 | 88.51 | 89.92 | 87.80* |
| Коэффициенты рассчитаны на 14 зарядов | | | | | | |
| Si | 0.98 | 0.99 | 1.00 | 1.09 | 0.98 | 1.01 |
| Al | 1.02 | 1.01 | 1.00 | 0.91 | 1.02 | 0.99 |
| С у м м а R _{IV} | 2.00 | 2.00 | 2.00 | 2.00 | 2.00 | 2.00 |
| Al | 1.08 | 1.06 | 0.91 | 0.82 | 0.84 | 0.89 |
| Fe | 0.05 | 0.05 | 0.02 | 0.00 | 0.09 | 0.07 |
| Mn | 1.75 | 1.77 | 1.91 | 2.06 | 1.82 | 2.06 |
| Mg | 0.09 | 0.10 | 0.19 | 0.18 | 0.24 | 0.00 |
| С у м м а R _{VI} | 2.97 | 2.98 | 3.03 | 3.06 | 2.99 | 3.02 |

Примечание. * – в минерале установлен ванадий (V₂O₃ – 0.15%). *Минералогические разновидности руд Парнокского месторождения*: M1-1/1 – родохрозитовая, M1-1/14 – пиррохрит-гаусманнит-родохрозитовая, M2-7 – риббейт-родохрозитовая. Образцы отобраны на участках Магнитный-1 (M1-1/1 и M1-1/14) и Магнитный-2 (M2-7). Данные для келлиита из месторождений Белд Кноб, Северная Каролина (США), и Малоседельниковского, Средний Урал (Россия), заимствованы из работ Д. Пикора с соавторами (Peacor e. a., 1974) и А. И. Брусницына (2000).

По химическому составу келлиит вполне уверенно отличается от других силикатов марганца и алюминия. Сочетание высоких содержаний марганца и алюминия с относительно низкими концентрациями кремния, а также примесных элементов (железа и магния) вполне индивидуально и позволяет уверенно распознать анализы келлиита среди анализов любых других минералов. По химическому составу келлииту ближе всего соответствует пеннантит. Однако у последнего отношение Al₂O₃/SiO₂ меньше единицы, а у келлиита всегда больше. Кроме того, в пеннантите, как правило, присутствуют значительные количества магния, с увеличением которых минерал переходит в марганцевый клинохлор. Близкие к келлииту по физическим свойствам карнопилит, фриделит и бементит также легко отличаются от него по химическому составу: пропорции SiO₂ : Al₂O₃ : MnO у них существенно меньше, чем в келлиите. То же можно отметить и в отношении таких минералов как спессартин, карфолит, оттрелит и сурсассит.

Получить порошковую дифрактограмму от мономинерального образца келлиита, к сожалению, не удалось. Рентгенограммы даже максимально обогащенных келлиитом препаратов (см. рис. 6 и 7, в) всегда содержали интенсивные пики еще двух-трех минералов (родохрозита, кутнагорита, риббеита, аллеганита, тефроита и др.). Вместе с тем на рентгенограммах неизменно присутствовали два интенсивных пика с межплоскостными расстояниями 7.00 и 3.50 Å. Данные пики позволяют определить наличие в исследуемых пробах минерала, относящегося к структурному типу каолинита-серпентина. С учетом результатов микронзондового анализа этот минерал диагностируется как келлиит. Более того, межплоскостные расстояния отмеченных выше двух пиков полностью соответствуют двум самым интенсивным рефлексам эталонного келлиита (Peacor e. a., 1974). Остальные же диагностические отражения келлиита накладываются на пики марганцевых карбонатов и ортосиликатов.

Таким образом, несмотря на целенаправленные усилия, мы не смогли дать парнокскому келлииту исчерпывающую характеристику. Низкое содержание минерала в породе, очень мелкие размеры его зерен, их тесные сростания с другими фазами чрезвычайно затруднили изучение келлиита и не позволили определить его свойства в полном объеме. Тем не менее совокупности полученных данных вполне достаточно для уверенной диагностики минерала. Нет сомнений в том, что он является именно келлиитом. Поскольку находки келлиита до сих пор единичны, то каждая из них заслуживает отдельного рассмотрения.

Вполне возможно, что келлиит не столь редкий минерал, как это кажется в настоящее время. Месторождения, где он уже найден, имеют много аналогов. Далеко не все они изучены с применением современных локальных методов диагностики минералов. Даже на Парнокском месторождении, минералогия которого исследовалась достаточно тщательно (Шишкин, Герасимов, 1995; Герасимов и др., 1999; Силаев, 2008), келлиит обнаружен совсем недавно. Поэтому вероятность очередных находок келлиита, на наш взгляд, является весьма высокой.

Очевидно, что редкость келлиита обусловлена также специфическими условиями его образования. Как и многие другие силикаты марганца, келлиит кристаллизуется в процессе захоронения и метаморфизма марганцевоносных осадков. Высокие содержания воды в келлиите – Mn–Al–серпентине – предполагают преимущественное нахождение его в составе слабометаморфизованных отложений, поскольку повышение температуры, как известно, способствует реакциям дегидратации и последовательному вытеснению водных минералов из пород. Однако реально келлиит установлен в отложениях, преобразованных в широком диапазоне *PT*-условий. Так, степень метаморфизма пород Парнокского месторождения соответствует пренит-пумпеллиитовой фации (наши данные), Малоседельниковского – зеленосланцевой (Брусницын, 2000), Белд Кноб – амфиболитовой (Flohr, 1992), Бонневаль – голубосланцевой (Chopin, 1978; Mottana, 1986). Таким образом, возможность образования келлиита в первом приближении, казалось бы, не зависит от *PT*-условий. Этот факт удивителен и нуждается в дальнейших исследованиях. Не исключено, что в глубокометаморфизованных породах келлиит является продуктом ретроградных реакций, которые протекали при существенно меньших температурах, чем максимально возможные. Наши наблюдения на Малоседельниковском месторождении (Брусницын, 2000), а также материалы Д. Пикора с соавторами (Peacor et al., 1974) по месторождению Белд Кноб не противоречат этому предположению.

Как показывают данные по Парнокскому месторождению, при одинаковых *PT*-условиях метаморфизма, в практически идентичных ассоциациях могут образовываться разные Mn–Al силикаты: либо келлиит, либо спессартин. Очевидно, что в данном случае возможность кристаллизации келлиита или спессартина контролируется локальными факторами равновесия: особенностями распределения в породах алюминия, кремния и марганца, а также вариациями состава порового раствора (для силикатно-карбонатных систем прежде всего концентрациями углекислоты в растворе). Влияние этих факторов наглядно выявляется методом качественного физико-химического анализа минеральных парагенезисов (количественные расчеты невозможны из-за отсутствия у келлиита термодинамических констант).

На модельной $T-X_{CO_2}$ диаграмме (рис. 11, а) показаны поля устойчивости главных минеральных парагенезисов Парнокского месторождения. Хорошо видно, что ассоциация тефроит + родохрозит + келлиит стабильна при относительно низкой концентрации углекислоты в растворе (для упрощения анализа из рассмотрения исключены очень близкие к тефроиту по составу марганцевые гумиты). Другая же, значительно более распространенная в природе, ассоциация тефроит + родохрозит + спессартин, напротив, устойчива при повышенных значениях X_{CO_2} . Важно также отметить, что реально установленные в породе содержания алюминия низкие, отношение $Al/(Al + Mn + Si) > 0.12$ (рис. 11, б). Поэтому если образуется ассоциация родохрозит + спессартин, то парагенезисы с участием келлиита реализоваться не могут. При столь малых значениях отношения $Al/(Al + Mn + Si)$ в породе келлиит будет наблюдаться только в условиях, позволяющих формироваться его парагенезису с тефроитом. Кроме того, из-за невысоких содержаний в породе алюминия присутствие в ассоциации тефроит + келлиит дополнительно еще и спессартина мало вероятно, что и выявляется в действительности.

Таким образом, при прочих равных параметрах для образования келлиита благоприятны низкие концентрации углекислоты в поровом растворе. Причем, чем выше давление, тем меньше должно быть значение X_{CO_2} . По всей видимости, эти условия трудно реализуются в силикатно-карбонатных марганцевых породах. Отсюда и редкость обнаружения келлиита. Находка на Парнокском месторождении келлиита в ассоциации с пирохроитом и гаусманнитом – минералами также стабильными при небольших X_{CO_2} – дополнительно подтверждает данную закономерность.

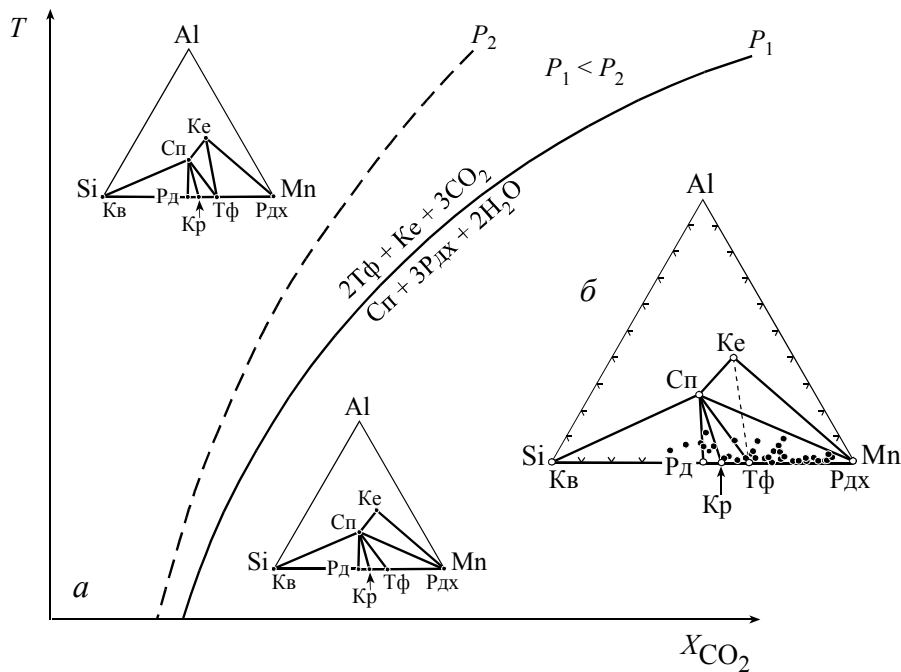
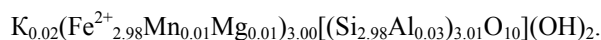


Рис. 11. Зависимость минеральных ассоциаций марганцевых пород Парнокского месторождения от физико-химических условий метаморфизма

Минералы: Кв – кварц, Рд – родонит, Тф – тефроит, Кр – кариопилит, Сп – спессартин, Ке – келлиит, Рдх – родохрозит. *a* – $T-X_{CO_2}$ диаграмма, показывающая относительное расположение полей устойчивости двух альтернативных ассоциаций: тефроит + родохрозит + келлиит и тефроит + родохрозит + спессартин; *б* – треугольная диаграмма, отражающая соотношение количества алюминия, марганца и кремния в минералах (светлые точки) и породах (черные точки) Парнокского месторождения. Видно, что из-за низкого содержания в породах алюминия при стабильности ассоциации спессартин + родохрозит нахождение келлиита в рудах невозможно. Келлиит будет наблюдаться только в случае, когда стабильна ассоциация тефроит + келлиит (точечная линия).

Миннесотаит на месторождении локально развит. Он встречается среди гриналитовых скоплений в железных рудах и вмещающих сланцах, где образуется путем замещения более раннего гриналита. Миннесотаит представлен пластинчатыми индивидами размером 50–200 мкм по удлинению (см. фото 15, *e*), участвующих в строении секущих породу прожилков, а также в составе гнездовидных и линзовидных скоплений. Химический состав парнокского миннесотаита по данным В. Х. Наседкиной (Герасимов и др., 1999) следующий (масс.%): $SiO_2 - 50.02$, $Al_2O_3 - 0.27$, $FeO^{общ} - 44.74$, $MnO - 0.13$, $MgO - 0.12$, $K_2O - 0.15$, сумма – 95.43. Кристаллохимическая формула имеет вид



Диагностика минерала подтверждена предшественниками методом рентгенофазового анализа.

Мусковит. Этот термин мы используем в его «петрографическом» значении, как обозначающий любые светлые слюды, легко диагностируемые по особенностям морфологии и оптическим свойствам при изучении шлифов. По химическому составу среди этих слюд на Парнокском месторождении следует выделять, как минимум, два минеральных вида. Однако детально закономерности нахождения тех или иных видов слюд в разных типах пород нами не изучены. К тому же в собственно рудах светлые слюды относятся к редким аксессуарным фазам. Потому на данном этапе исследований для обозначения всех видов светлых слюд был сохранен единый термин *мусковит*.

В углеродистых сланцах рудовмещающей толщи мусковит – один из главных породообразующих минералов, слагающих не менее 15–20% от объема породы. В известняках его количества резко снижаются, составляя величину порядка 5 об.%. В рудах же мусковит присутствует в единичных зернах. В марганцевоносных залежах этот минерал диагностирован в составе своеобразных спессартин-кальцитовых пород, являющихся, по сути, переходной разновидностью между собственно карбонатно-силикатными рудами и вмещающими их известняками. Здесь мусковит ассоциирует с кальцитом, кварцем, парсеттенситом, шамозитом, спессартином и родонитом (см. фото 12, *z*). В железных рудах мусковит диагностирован методом рентгенофазового анализа среди минералов тонкого (около 0.5 мм мощностью) прожилка, секущего магнетит.

Оптические свойства парнокского мусковита стандартные. Химический состав (см. табл. 10) соот-

Химический состав (масс. %) и коэффициенты в кристаллохимических

| Компоненты | Номера | | | | | | | | | | | | | | |
|--------------------------------|--------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|--------|---------|-------|--------|-------|---------|-------|
| | M1-1/2 | | | M1-1/6 | | | | | M1-2/5 | M1-1/96 | | M1-2/3 | | M1-2/3a | |
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 |
| SiO ₂ | 25.50 | 23.54 | 25.79 | 26.54 | 26.53 | 26.84 | 24.99 | 26.65 | 29.11 | 28.70 | 26.26 | 33.92 | 31.91 | 31.03 | 30.59 |
| Al ₂ O ₃ | 18.45 | 21.11 | 14.01 | 23.58 | 17.88 | 17.32 | 21.82 | 18.20 | 17.86 | 17.29 | 16.93 | 13.80 | 15.94 | 17.15 | 15.53 |
| FeO ^{общ} | 3.24 | 3.04 | 2.78 | 6.37 | 12.61 | 18.37 | 5.50 | 8.10 | 3.48 | 11.85 | 1.21 | 3.23 | 3.65 | 2.69 | 2.33 |
| MnO ^{общ} | 36.67 | 33.38 | 42.29 | 13.86 | 19.47 | 16.47 | 21.22 | 20.64 | 16.29 | 11.81 | 29.69 | 22.11 | 17.65 | 17.30 | 26.02 |
| MgO | 6.34 | 7.92 | 4.20 | 18.16 | 12.28 | 9.61 | 14.43 | 15.03 | 22.24 | 17.85 | 13.33 | 15.28 | 18.27 | 19.71 | 13.27 |
| С у м м а | 90.20 | 88.99 | 89.07 | 88.51 | 88.77 | 88.61 | 87.96 | 88.62 | 88.98 | 87.50 | 87.42 | 88.34 | 87.42 | 87.88 | 87.74 |
| Коэффициенты рассчитаны | | | | | | | | | | | | | | | |
| Si | 2.81 | 2.59 | 2.99 | 2.67 | 2.86 | 2.94 | 2.64 | 2.82 | 2.92 | 2.99 | 2.86 | 3.48 | 3.26 | 3.13 | 3.23 |
| Al | 1.19 | 1.41 | 1.01 | 1.33 | 1.14 | 1.06 | 1.36 | 1.18 | 1.08 | 1.01 | 1.14 | 0.52 | 0.74 | 0.87 | 0.77 |
| С у м м а R _{IV} | 4.00 | 4.00 | 4.00 | 4.00 | 4.00 | 4.00 | 4.00 | 4.00 | 4.00 | 4.00 | 4.00 | 4.00 | 4.00 | 4.00 | 4.00 |
| Al | 1.20 | 1.34 | 0.90 | 1.47 | 1.13 | 1.17 | 1.35 | 1.10 | 1.03 | 1.11 | 1.03 | 1.15 | 1.17 | 1.17 | 1.17 |
| Fe | 0.30 | 0.28 | 0.27 | 0.54 | 1.14 | 1.68 | 0.49 | 0.72 | 0.29 | 1.03 | 0.11 | 0.28 | 0.31 | 0.23 | 0.21 |
| Mn | 3.43 | 3.12 | 4.15 | 1.18 | 1.78 | 1.53 | 1.90 | 1.85 | 1.38 | 1.04 | 2.74 | 1.92 | 1.52 | 1.48 | 2.33 |
| Mg | 1.04 | 1.30 | 0.73 | 2.73 | 1.97 | 1.57 | 2.27 | 2.37 | 3.32 | 2.77 | 2.17 | 2.34 | 2.78 | 2.97 | 2.09 |
| С у м м а R _{VI} | 5.97 | 6.04 | 6.05 | 5.92 | 6.02 | 5.95 | 6.01 | 6.04 | 6.02 | 5.95 | 6.05 | 5.69 | 5.78 | 5.85 | 5.80 |

Примечание. Минералы: 4, 5, 7–14, 16, 17, 19, 21, 23–30 – клинохлор (анализы 7, 8, 24 и 25 характеризуют зональные видности руд: M1-1/2, M1-2/3 и M1-2/3a – кариопилит-тефроит-родохрозитовые, M1-1/6, K-18г/10-1, K-25Б/5р и K-25Б-5 – спессартиновая, M2-3 – тефроит-родохрозитовая. Образцы отобраны на участках: Магнитный-1 (M1-1/2, M1-2/3, M1-2/3a,

ветствует диоктаэдрическим слюдам и формально, согласно рекомендациям современной номенклатуры этой группы минералов (Rieder e. a., 1998), отвечает двум минеральным видам. Анализ 5 и 6 относятся к *алюминоселадониту*: $Si = 3.43-3.48 > 3.1$, ${}^VI R^{2+}/(R^{2+} + R^{3+}) = 0.34 > 0.25$, ${}^VI Al/({}^VI Al + {}^VI Fe^{3+}) = 1 > 0.5$, $K = 0.88-0.91 > 0.85$ к.ф. Идеальная формула этого минерала такова: $KAl(Mg,Fe)(Si_4O_{10})(OH)_2$. Слюды такого состава называют также *фенгитом* или *фенгит-мусковитом* (Минералы, 1992; Кривовичев, 2008). Анализ 6 представляет марганецсодержащую разновидность *алюминоселадонита*: $Mn = 0.2$ к.ф. Анализ 7 по формальным признакам относится к *иллиту*: $Si = 3.22 > 3.1$, ${}^VI R^{2+}/(R^{2+} + R^{3+}) = 0.07 < 0.25$, ${}^VI Al/({}^VI Al + {}^VI Fe^{3+}) = 1 > 0.6$, $K = 0.76 < 0.85$ к.ф. Во всех анализах определяется небольшой дефицит межслоевых катионов (калия) от 0.09 до 0.24 к.ф., что в целом типично для слюд из слабо-метаморфизованных отложений.

Минералы группы хлорита. Они представлены преимущественно изоморфным рядом *клинохлор-пеннантит*, значительно реже встречается марганцевый *шамозит*. Хлориты относятся к характерным второстепенным минералам марганцевых руд, где их среднее содержание составляет около 2–3 об.%. Хлориты могут сосуществовать со многими силикатами и карбонатами марганца, но наиболее распространен парагенезис хлоритов со спессартином и кариопилитом. В составе спессартин-кариопилитовых агрегатов (прослоев, линз и т. п.) установлены марганцевый клинохлор и пеннантит. Для шамозита типична ассоциация со спессартином, стильпномеланом, мусковитом, кварцем и кальцитом (фото 12, з). Такие агрегаты известны в составе кальцит-спессартиновых пород, развивающихся по контакту рудных тел с вмещающими их известняками. Кроме того, единичные зерна шамозита диагностированы в родохрозитовых рудах.

Хлориты представлены двумя генерациями (см. фото 9, д и е; 12, б и з; 15, з и д). Ранний хлорит-I образуют таблитчатые и пластинчатые кристаллы размером порядка 30–50 мкм по удлинению, которые либо равномерно рассеяны в основной массе породы, либо группируются в прослои и линзы. Поздний хлорит-II – продукт собирательной перекристаллизации хлорита первой генерации. Хлорит-II слагает сегрегационные прожилки и гнезда, где формирует параллельно-шестоватые или «паркетные» сростки относительно крупных (до 300 мкм по удлинению) и хорошо оформленных пластинчатых индивидов.

В образце хлориты серые; в шлифах бесцветные, погасание прямое, $n_g \approx 1.55$, $n_g - n_p \approx 0.003-0.005$, часто имеют аномальные цвета интерференции в синих и фиолетовых тонах.

Химический состав хлоритов (табл. 15) характеризуется широкими вариациями содержаний марганца и магния, при существенно меньших колебаниях – железа, кремния и алюминия. По соотношению магния и марганца в изученных рудах установлен практически непрерывный ряд составов от марганцевого клинохлора $(Mn_{3.25}Mg_{1.50}Fe_{0.25})_5Al(Si_3AlO_{10})(OH)_8$ до пеннантита $(Mn_{4.15}Mg_{0.60}Fe_{0.25})_5Al(Si_3AlO_{10})(OH)_8$. Содержания магниевого и марганцевого минералов (химически чистых молекул клинохлора и пеннантита) в этом ряду изменяются от 65 до 12 моль.% и от 30 до 83 моль.% соответственно (рис. 12).

формулах минералов группы хлорита

| образцов | | | M1-1/12e | | | | M2-3 | | | | K-18r/10-1 | | | K-25B/5p | | K-25B-5 | |
|---------------|-------|-------|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------------|-------|-------|----------|--|---------|--|
| 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 | 29 | 30 | | | |
| 30.54 | 30.56 | 27.62 | 25.39 | 25.37 | 26.99 | 25.80 | 27.65 | 29.44 | 28.28 | 31.42 | 32.57 | 26.61 | 28.67 | 30.23 | | | |
| 19.80 | 21.00 | 20.88 | 21.00 | 19.26 | 19.44 | 19.06 | 17.90 | 16.18 | 16.33 | 16.17 | 15.74 | 12.89 | 13.07 | 13.55 | | | |
| 12.95 | 17.03 | 26.90 | 3.75 | 5.04 | 2.82 | 3.87 | 4.51 | 4.24 | 15.28 | 10.51 | 11.36 | 18.41 | 16.58 | 10.33 | | | |
| 2.77 | 3.16 | 1.36 | 24.03 | 29.94 | 23.21 | 27.36 | 21.47 | 18.98 | 12.97 | 8.76 | 8.75 | 13.85 | 13.00 | 9.39 | | | |
| 21.96 | 16.18 | 11.21 | 14.61 | 9.35 | 15.10 | 12.14 | 17.03 | 19.80 | 15.57 | 22.11 | 20.53 | 16.28 | 16.65 | 24.04 | | | |
| 88.02 | 87.93 | 87.97 | 88.78 | 88.96 | 87.56 | 88.23 | 88.56 | 88.64 | 88.43 | 88.97 | 88.95 | 88.04 | 87.97 | 87.54 | | | |
| на 28 зарядов | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 3.01 | 3.07 | 2.92 | 2.67 | 2.77 | 2.83 | 2.78 | 2.88 | 3.02 | 2.99 | 3.13 | 3.25 | 2.85 | 3.08 | 3.09 | | | |
| 0.99 | 0.93 | 1.08 | 1.33 | 1.23 | 1.17 | 1.22 | 1.12 | 0.98 | 1.01 | 0.87 | 0.75 | 1.15 | 0.92 | 0.91 | | | |
| 4.00 | 4.00 | 4.00 | 4.00 | 4.00 | 4.00 | 4.00 | 4.00 | 4.00 | 4.00 | 4.00 | 4.00 | 4.00 | 4.00 | 4.00 | | | |
| 1.31 | 1.56 | 1.52 | 1.27 | 1.25 | 1.23 | 1.20 | 1.08 | 0.97 | 1.03 | 1.03 | 1.10 | 0.48 | 0.74 | 0.73 | | | |
| 1.07 | 1.43 | 2.38 | 0.33 | 0.46 | 0.33 | 0.35 | 0.39 | 0.36 | 1.35 | 0.88 | 0.95 | 1.65 | 1.49 | 0.88 | | | |
| 0.23 | 0.27 | 0.12 | 2.14 | 2.77 | 2.06 | 2.50 | 1.90 | 1.65 | 1.16 | 0.74 | 0.74 | 1.25 | 1.18 | 0.81 | | | |
| 3.23 | 2.42 | 1.77 | 2.29 | 1.52 | 2.36 | 1.95 | 2.65 | 3.02 | 2.45 | 3.28 | 3.05 | 2.62 | 2.67 | 3.67 | | | |
| 5.84 | 5.68 | 5.79 | 6.03 | 6.00 | 5.98 | 6.00 | 6.02 | 6.00 | 5.99 | 5.93 | 5.84 | 6.00 | 6.08 | 6.09 | | | |

кристаллы: 7, 24 – ядра кристаллов, 8, 25 – каймы; 1–3, 11, 15, 20, 22 – пеннантит; 6, 18 – шамозит. Минералогические разновидности родохрозитовые. M1-2/5 – кальцит-гаусманитовая, M1-1/9б – родохрозит-спессартин-кариопилитовая, 1-1/12e – кальцит-M1-1/6, M1-2/5, M1-1/9б, 1-1/12e), Магнитный-2 (M2-3), Восточный-2 (K-18r/10-1, K-25B/5p, K-25B-5).

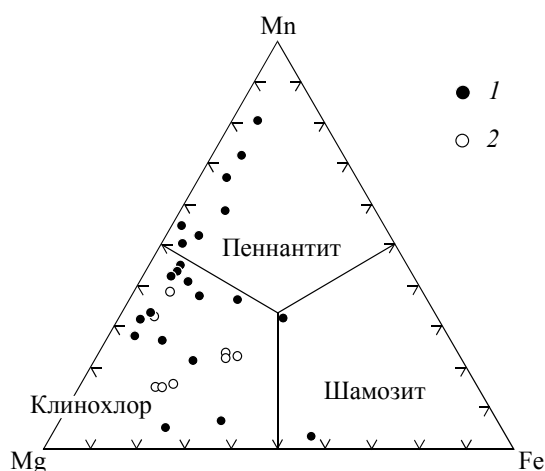


Рис. 12. Соотношение содержаний магния, марганца и железа в минералах группы хлорита. Хлориты: 1 – западной зоны месторождения, 2 – восточной зоны. Границы минеральных видов даны по С. Бейли (Bailey, 1980).

Предыдущими исследователями (Schreyer e. a., 1986; Abad-Ortega, Nieto, 1995) на основании детальных исследований сростков между разными по составу хлоритами в ряду клинохлор–пеннантит был установлен разрыв изоморфной смесимости между марганцем и магнием на интервале $Mn/(Mn+Mg) = 0.23-0.48$. Предполагается, что этот разрыв исчезает при температуре выше 400 °С. Полученные нами данные напрямую не подтверждают существование такого разрыва. Однако не исключено, что для его выявления необходимы более тщательные работы с использованием электронного микроскопа с большей разрешающей способностью.

В западной зоне Парнокского месторождения, на участках Магнитный-1 и Магнитный-2, диагностированы и клинохлор, и пеннантит. Причем оба минерала встречаются одинаково часто. В восточной зоне месторождения определен только клинохлор. Для пеннантита типичны низкие концентрации примеси железа, не превышающие 0.46 к.ф., или 10% шамозитового минерала. В то же время состав клинохлора более разнообразен, в нем заметно варьируют содержания как марганца, так и железа. В двух случаях количество железа было немного выше, чем и магния, и марганца. Такой минерал должен быть назван шамозитом. Интересно, что в одном из этих анализов (анализ б) соотношения железа, магния и марганца практические равные, и к шамозиту минерал относится лишь по формальным признакам. Ранее шамозит очень близкого состава диагностировался, например, на месторожде-

нии Казган-Таш на Южном Урале (Брусницын, 2013б). В парнокских рудах некоторые кристаллы клинохлора имеют отчетливое зональное строение: от ядра к кайме происходит скачкообразное нарастание концентраций железа (см. фото 15, з, д).

Общее содержание алюминия ($Al_{IV} + Al_{VI}$) в парнокских хлоритах обычно выше, чем в их теоретической формуле $(Mn,Mg,Fe)_5Al(Si_3AlO_{10})(OH)_8$ (см. рис. 10). Избыточный алюминий, как правило, примерно в равных пропорциях распределяется между тетраэдрической и октаэдрической позициями, согласно «амезитовой» схеме изоморфизма. Получены также анализы с дефицитом алюминия в октаэдрической позиции (табл. 15, анализы 28–30), которые, возможно, отвечают смешанослойной серпентин-хлоритовой модификации слоистых силикатов. Наибольшие вариации содержания алюминия свойственны Mg–Fe хлоритам, в этом плане состав пеннантита более стабилен.

На рентгенограммах хлоритсодержащих образцов присутствует диагностический пик с $d \approx 14 \text{ \AA}$, характерный именно для минералов этой группы.

Слоистые силикаты со структурой типа стильномелана. Они представлены собственно *стильномеланом* и *парсеттенситом*. Это главные носители калия в изученных породах. Оба минерала являются характерными второстепенными минералами железных и марганцевых руд, а также рудоносных сланцев. Среднее содержание стильномелана и/или парсеттенсита в породах составляет примерно 1 об.%, но местами увеличивается до 5 об.%. В железных рудах и углеродистых сланцах присутствует только стильномелан, в составе которого железо резко преобладает и над магнием, и над марганцем (табл. 16). Химический и видовой составы минералов из марганцевых руд значительно разнообразней. Здесь есть как существенно марганцевые представители этой группы – парсеттенсит, так и минералы с сопоставимыми количествами марганца, железа и магния, которые формально можно назвать парсеттенситом, марганцевым стильномеланом-Fe или

Таблица 16

Химический состав (масс. %) и коэффициенты в кристаллохимических формулах стильномелана и парсеттенсита

| Компоненты | Номера образцов | | | | | | | | |
|---|-----------------|-------|--------|----------|-------|-------|----------|-------|------------|
| | 38/18* | B2–2 | ПВ–24* | M1–1/12e | | | M1–1/12a | | K–18г/10–1 |
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| SiO ₂ | 42.86 | 47.42 | 48.89 | 41.61 | 43.13 | 40.86 | 46.11 | 50.19 | 42.97 |
| TiO ₂ | 0.08 | 0.00 | 0.22 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| Al ₂ O ₃ | 4.42 | 5.90 | 4.83 | 4.33 | 5.68 | 9.79 | 4.34 | 5.22 | 4.80 |
| FeO ^{общ} | 42.61 | 28.29 | 3.03 | 2.82 | 9.07 | 9.79 | 3.47 | 12.59 | 17.52 |
| MnO | 0.17 | 0.00 | 24.93 | 32.88 | 17.32 | 13.59 | 20.05 | 8.97 | 14.98 |
| MgO | 0.23 | 4.37 | 7.60 | 3.07 | 8.16 | 9.70 | 10.17 | 6.27 | 5.18 |
| CaO | 0.51 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.59 | 2.07 | 3.29 | 0.00 |
| Na ₂ O | 0.50 | 0.00 | 0.11 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| K ₂ O | 1.50 | 3.80 | 3.49 | 3.30 | 4.66 | 3.83 | 1.99 | 2.03 | 3.68 |
| С у м м а | 92.88 | 89.78 | 93.11 | 88.01 | 88.02 | 88.15 | 88.20 | 88.56 | 89.13 |
| «О» | 32 | | | 27 | | | 27 | | 32 |
| Коэффициенты в кристаллохимических формулах | | | | | | | | | |
| Si | 10.41 | 11.01 | 9.17 | 8.79 | 8.71 | 9.60 | 8.99 | 11.32 | 10.43 |
| Al | 1.27 | 0.99 | 0.83 | 1.08 | 1.35 | 2.40 | 1.00 | 0.68 | 1.37 |
| С у м м а Т | 11.68 | 12.00 | 10.00 | 9.87 | 10.06 | 12.00 | 9.99 | 12.00 | 11.80 |
| Ti | 0.01 | 0.00 | 0.03 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| Al | 0.00 | 0.62 | 0.24 | 0.00 | 0.00 | 0.31 | 0.00 | 0.71 | 0.00 |
| Fe | 8.65 | 5.49 | 0.48 | 0.50 | 1.53 | 1.92 | 0.57 | 2.37 | 3.56 |
| Mn | 0.03 | 0.00 | 3.96 | 5.88 | 2.96 | 2.70 | 3.31 | 1.71 | 3.08 |
| Mg | 0.08 | 1.51 | 2.13 | 0.97 | 2.46 | 3.40 | 2.96 | 2.11 | 1.87 |
| С у м м а М | 8.77 | 7.62 | 6.84 | 7.35 | 6.95 | 8.33 | 6.84 | 6.90 | 8.51 |
| Ca | 0.13 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.15 | 0.43 | 0.79 | 0.00 |
| Na | 0.24 | 0.00 | 0.03 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| K | 0.46 | 1.13 | 0.84 | 0.89 | 1.20 | 1.15 | 0.50 | 0.58 | 1.14 |
| С у м м а I | 0.83 | 1.13 | 0.87 | 0.89 | 1.20 | 1.30 | 0.93 | 1.37 | 1.14 |

Примечание. * – данные для образцов 38/18 и ПВ–24 заимствованы из работы Н. Н. Герасимова с соавторами (1999). «О» – количество атомов кислорода, на которые рассчитывались коэффициенты в кристаллохимических формулах. *Минералы*: 1, 2, 6, 8 и 9 – стильномелан, 3–5 и 7 – парсеттенсит. *Минералогические разновидности пород*: 38/18 – магнетитовые руды, B2–2 – углеродистый известковисто-кремнисто-глинистый (кальцит-кварц-мусковитовый) сланец; марганцевые руды: ПВ–24 – родонитовая, M1–1/12e – кальцит-спессартиновая; M1–1/12a – родонитовая (7 – парсеттенсит, ассоциирующий с родонитом и спессартином, 8 – стильномелан, ассоциирующий с кальцитом и тремолитом); K–18г/10–1 – родохрозитовая. Образцы отобраны на участках Восточный-2 (B2–2 и K-18г/10–1) и Магнитный-1 (38/18, ПВ–24, M1–1/12e и M1–1/12a).

марганцевым стильпномеланом-Mg. Состав этих силикатов зерна зависит от локальных соотношений минералообразующих элементов в породе и может варьировать даже в пределах небольших участков породы. Показательно, что основная масса марганцевого стильпномелана сосредоточена либо на границе рудных пластов с вмещающими сланцами и известняками, либо в прослоях спессартин-кальцитовых («пустых») пород внутри самих рудных тел, т. е. на участках, где состав марганцевоносных отложений наиболее сильно изменяется на очень коротком пространстве.

В марганцевых рудах стильпномелан и/или парсеттенсит встречается в ассоциации с разными минералами, но самым характерным является его парагенезис со спессартином, родонитом, кварцем и кальцитом (см. фото 12, *з-е*). Стильпномеланы образуют мелкие (около 10 мкм по удлинению) пластинчатые зерна, которые чаще всего группируются в спутанно-волоконистые, параллельно-шестоватые или более ажурные агрегаты с микроструктурой типа «карточного домика». Стильпномелан в образце имеет темно-зеленую, коричневатую-зеленую окраску, в шлифах плеохроирует от почти бесцветного до темно-зеленого; $n_g \approx 1.61$. Парсеттенсит в образцах темно-коричневый, в проходящем свете плеохроирует от светло-желтого до коричневого; хорошо проявлена сплюснутая спайность в одном направлении; погасание прямое; $n_m \approx 1.57$, $n_g - n_p \approx 0.030$. Дифрактограммы мономинеральных проб стильпномелана и/или парсеттенсита нам получить не удалось из-за малого содержания этих минералов в породе и наличия тесных сростаний с другими фазами. Между тем на рентгенограммах полиминеральных препаратов фиксируется интенсивный пик с $d \approx 12 \text{ \AA}$, свидетельствующий о присутствии минерала со структурой стильпномеланового типа. По сравнению с 12 \AA -рефлексом другие рентгеновские пики стильпномелана (парсеттенсита) почти на порядок менее интенсивные, а кроме того, они, как правило, накладываются на рефлексы сосуществующих фаз. Потому, строго говоря, точная диагностика этих минералов методом рентгенофазового анализа часто вызывает трудности и далеко не всегда однозначна. Сохраняется вероятность присутствия в пробах не парсеттенсита (или не только парсеттенсита), а какого-либо близкого к нему по конституции слоистого силиката, например баннистерита или ганофиллита. Данный вопрос требует дальнейших исследований. Пока же за изученными минералами сохраняем названия «стильпномелан» и «парсеттенсит», так как именно они самые распространенные водосодержащие силикаты калия в марганцевоносных метасадках.

Гиалофан. Во вмещающих породах и марганцевых рудах изредка встречаются ксеноморфные зерна содержащих барий полевых шпатов. Типичный состав минерала следующий (масс.%): $\text{SiO}_2 - 60.50$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - 18.40$, $\text{BaO} - 6.23$, $\text{CaO} - 3.11$, $\text{K}_2\text{O} - 11.84$, сумма – 100.08. Кристаллохимическая формула соответствует гиалофану $(\text{K}_{0.72}\text{Ca}_{0.16}\text{Ba}_{0.12})_{1.00}[(\text{Si}_{1.90}\text{Al}_{1.04})_{3.94}\text{O}_8]$.

Карбонаты. Они являются главными минералами во всех породах месторождения. Особенности морфологии выделений карбонатов и генетическая их интерпретация рассмотрены ранее в гл. 2. Здесь же охарактеризуем химический состав карбонатов.

Химический состав карбонатов из пород Парнокского месторождения, за очень редким исключением, отвечает изоморфному ряду $\text{CaCO}_3\text{--MnCO}_3$ (табл. 17, рис. 13).

Кальций – это карбонат из углеродистых известково-кремнисто-глинистых и других сланцев парнокской толщи, в котором концентрации элементов-примесей (Fe, Mn и Mg) ниже предела обнаружения микрондовым методом. Незначительная примесь марганца (менее 2 моль.% MnCO_3) установлена лишь в единичных зернах кальцита из кварц-мусковитовых слойков. В то же время кальцит, слагающий основной объем рудоносных пелитоморфных известняков, наоборот, характеризуется постоянным присутствием марганца в количествах от 2 до 5 моль.% MnCO_3 при общих концентрациях MgCO_3 и FeCO_3 менее 1 моль.%. Кроме того, в известняках обнаружены тонкие прослои, содержащие зерна родохрозита и марганцевого кальцита (см. фото 1, *е*). Для них типично постоянное присутствие примеси цинка, состав их варьирует в интервале от $(\text{Mn}_{0.85}\text{Ca}_{0.09}\text{Zn}_{0.06})\text{CO}_3$ до $(\text{Ca}_{0.61}\text{Mn}_{0.35}\text{Zn}_{0.04})\text{CO}_3$, разновидности, где $\text{Mn} > \text{Ca}$, преобладают. Максимально обогащенный цинком родохрозит имеет формулу $(\text{Mn}_{0.73}\text{Ca}_{0.17}\text{Zn}_{0.10})\text{CO}_3$.

В составе марганцевых руд господствует **родохрозит** с содержанием MnCO_3 более 75 моль.%. Значительно реже встречается **марганцовистый кальцит** с 10–30 моль.% MnCO_3 и совсем редко карбонат с примерно равным соотношением марганца и кальция, близкий по составу к **кутнагориту**. В рудах западной зоны месторождения количество марганца в родохрозите близко к нормальному распределению с вершиной 90–95 моль.% MnCO_3 (рис. 13, *б*). В то же время в распределении марганца в родохрозите восточной зоны установлены два четких максимума с 75–80 и 90–95 моль.% MnCO_3 .

Нередко в составе одного агрегата присутствуют карбонаты с разным соотношением марганца и кальция. Чаще всего это кальцит с высоким содержанием марганца $(\text{Ca}_{0.63}\text{Mn}_{0.37})\text{CO}_3$ и родохрозит с повышенными концентрациями кальция $(\text{Mn}_{0.87}\text{Ca}_{0.13})\text{CO}_3$. Но известны и более сложные случаи. Так, на участке Восточный-2 карбонатная руда состоит из угловатых включений родохрозита переменного состава $(\text{Mn}_{0.78}\text{Ca}_{0.22})\text{CO}_3$ и $(\text{Mn}_{0.92}\text{Ca}_{0.08})\text{CO}_3$, сцементированных микрополосчатой основной массой, сложенной кальциевым родохрозитом $(\text{Mn}_{0.66}\text{Ca}_{0.34})\text{CO}_3$, кутнагоритом $(\text{Mn}_{0.53}\text{Ca}_{0.47})\text{CO}_3$ и марганце-

Представительные химические (масс. %) и мольные составы карбонатов

| Компоненты | Номера образцов | | | | | | | | | | | | |
|--------------------------------|-----------------|--------|--------|--------|--------|---------|--------|--------|--------|----------|-------|--------|-------|
| | M1-1/20 | | | B1-9/2 | | M1-1/14 | M1-2/5 | | M1-1/6 | M1-1/12a | | M2-3 | |
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 |
| FeO | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 52.30 | 4.26 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| MnO | 1.35 | 53.39 | 23.30 | 5.12 | 4.58 | 59.62 | 15.70 | 42.68 | 59.90 | 16.87 | 46.61 | 55.13 | 24.90 |
| MgO | 0.75 | 0.00 | 0.00 | 0.60 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.35 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| CaO | 54.12 | 4.33 | 32.06 | 2.92 | 48.16 | 2.38 | 42.11 | 16.96 | 1.87 | 40.27 | 4.54 | 6.27 | 33.20 |
| BaO | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 5.76 | 0.00 | 0.00 |
| ZnO | 0.00 | 4.19 | 3.10 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 6.31 | 0.00 | 0.00 |
| CO ₂ ^{выч} | 44.13 | 38.78 | 41.29 | 38.22 | 43.25 | 38.85 | 42.79 | 39.96 | 38.63 | 42.46 | 36.77 | 39.12 | 41.50 |
| С у м м а | 100.35 | 100.69 | 99.75 | 99.16 | 100.25 | 100.85 | 100.60 | 99.60 | 100.40 | 99.95 | 99.99 | 100.52 | 99.60 |
| Минералы (моль. %) | | | | | | | | | | | | | |
| FeCO ₃ | 0 | 0 | 0 | 84 | 6 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| MnCO ₃ | 2 | 85 | 35 | 8 | 7 | 95 | 23 | 67 | 96 | 25 | 79 | 87 | 37 |
| MgCO ₃ | 2 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| CaCO ₃ | 96 | 9 | 61 | 6 | 87 | 5 | 77 | 33 | 4 | 74 | 10 | 13 | 63 |
| ZnCO ₃ | 0 | 6 | 4 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 7 | 0 | 0 |
| BaCO ₃ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 4 | 0 | 0 |
| К-18/10-1 | | | | | | | | | | | | | |
| К-256/5роз | | | | | | | | | | | | | |
| К-25Б-8 | | | | | | | | | | | | | |
| К-29 | | | | | | | | | | | | | |
| | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 |
| FeO | 0.70 | 1.75 | 1.04 | 1.43 | 2.51 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 4.04 | 4.24 | 13.59 | 33.91 |
| MnO | 53.18 | 49.79 | 16.67 | 58.12 | 50.06 | 50.13 | 57.12 | 42.76 | 34.75 | 21.35 | 15.12 | 12.73 | 24.81 |
| MgO | 0.00 | 2.77 | 0.00 | 0.00 | 1.25 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 3.51 | 1.53 | 1.26 |
| CaO | 7.12 | 6.35 | 40.06 | 1.66 | 6.73 | 10.87 | 4.08 | 17.34 | 24.75 | 33.36 | 34.12 | 30.65 | 1.02 |
| CO ₂ ^{выч} | 39.01 | 39.97 | 42.42 | 38.24 | 39.24 | 39.63 | 38.64 | 40.13 | 40.98 | 41.90 | 42.59 | 41.95 | 38.34 |
| С у м м а | 100.01 | 100.63 | 100.19 | 99.45 | 99.79 | 100.63 | 99.84 | 100.23 | 100.48 | 100.65 | 99.58 | 100.45 | 99.34 |
| Минералы (моль. %) | | | | | | | | | | | | | |
| FeCO ₃ | 1 | 3 | 2 | 2 | 4 | 0 | 0 | 0 | 0 | 6 | 6 | 20 | 54 |
| MnCO ₃ | 85 | 77 | 24 | 95 | 80 | 78 | 92 | 66 | 53 | 32 | 22 | 19 | 40 |
| MgCO ₃ | 0 | 8 | 0 | 0 | 3 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 9 | 4 | 4 |
| CaCO ₃ | 14 | 12 | 74 | 3 | 13 | 22 | 8 | 34 | 47 | 62 | 63 | 57 | 2 |

Примечание. CO₂^{выч} – содержание углекислоты рассчитано исходя из стехиометрии карбонатов. Минералы: 1, 3, 5, 7, 10, 13, 16, 23–25 – кальцит, 2, 6, 8, 9, 11, 13–15, 18, 19–21 – родохрозит, 4, 26 – сидерит, 22 – кутнагорит. Минералогические разновидности пород: рудовмещающие: M1-1/20 – известняк (1 – кальцит из основной массы породы, 2 и 3 – родохрозит и кальцит из рудных прослоев), B1-9/2 – углеродистый известково-кремнисто-глинистый (кальцит-кварц-мусковитовый) сланец с линзами гриналитовой породы; марганцевые руды: M1-1/14 – пиррохрит-гаусманнит-родохрозитовая, M1-2/5 – кальцит-гаусманнитовая, M1-1/6 – родохрозитовая, M1-1/12a – родонитовая, M2-3 – тефроит-родохрозитовая, K-18/10-1, K-256/5роз, K-25Б-8 – родохрозитовые, K-29 – родохрозит-кварцевая. В образце K-25Б-8 анализы 19 и 20 представляют карбонаты, образующие изометричные скопления, анализы 21–23 – карбонаты из массы, цементирующей эти скопления (см. фото 6, з). Для образца K-29 приведены анализы карбонатов, слагающих концентрически-зональные агрегаты (см. фото 6, е): 24 – основание сферолитов, 25 – промежуточная зона, 26 – край сферолита. Образцы отобраны на участках: Магнитный-1 (M1-1/20, M1-1/14, M1-2/5, M1-1/6, M1-1/12a), Магнитный-2 (M2-3), Восточный-1 (B1-9/2), Восточный-2 (K-18/10-1, K-256/5роз, K-25Б-8) и Восточный-4 (K-29).

вым кальцитом (анализы 19–23 в табл. 17). Причем зерна всех карбонатов четко обособлены, переходные по составу минералы не установлены (см. фото 6, з). В рудах этого же участка разные по соотношению Mn/Ca зерна родохрозита часто образуют единые агрегаты пятнистой (паркетной) микроструктуры (см. фото 6, в). В данном случае составы карбонатов из отдельных блоков соответствуют двум наиболее типичным для такой зоны месторождения родохрозитам: (Mn_{0.80}Ca_{0.13}Fe_{0.04}Mg_{0.03})CO₃ и (Mn_{0.95}Ca_{0.03}Fe_{0.02})CO₃.

В целом же наличие в породе незакономерных и очень тонких прорастаний карбонатов с разным химическим составом характерно для отложений, сформировавшихся на ранних этапах литогенеза. Более глубокие преобразования способствуют протеканию реакции катионного обмена, в результате чего тонкие неоднородности состава нивелируются и соотношения марганца и кальцита в карбонатах соответствуют равновесным при данных температурах.

Содержания магния и железа в карбонатах из марганцевых руд, как правило, не превышают 2–3 моль. % MgCO₃ и FeCO₃ соответственно. Исключение составляет лишь редкая, обогащенная железом разновидность карбонатных руд участка Восточный-4. Здесь радиально-лучистые сростки карбо-

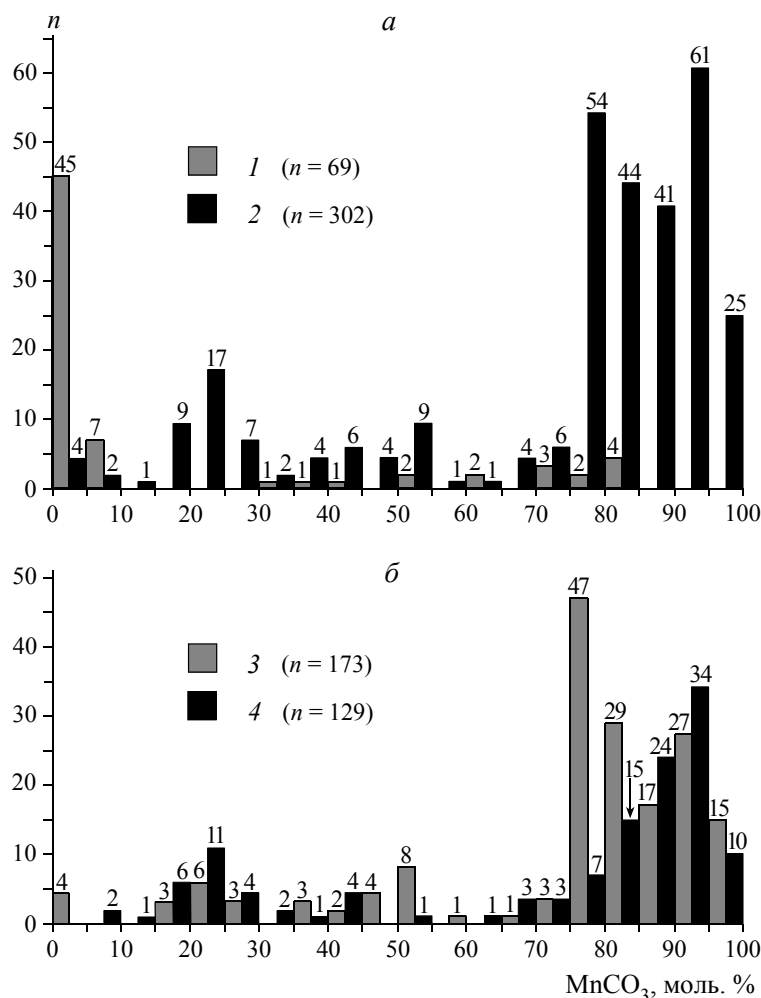


Рис. 13. Гистограммы распределения содержания марганца в карбонатах *a* – для всех пород месторождения, *б* – для марганцевых руд восточной и западной зон. *n* – количество анализов. Цифрами обозначены данные для вмещающих пород (1), марганцевых руд (2–4): месторождения в целом (2), восточной (3) и западной (4) зон.

натов имеют четко выраженное зональное строение (см. фото б, д, е). Их ядро образовано марганцевым кальцитом с небольшой примесью магния и железа ($\text{Ca}_{0.63}\text{Mn}_{0.22}\text{Mg}_{0.09}\text{Fe}_{0.06}\text{CO}_3$), но к периферии содержания кальция снижаются, а железа возрастают ($\text{Ca}_{0.57}\text{Fe}_{0.20}\text{Mn}_{0.19}\text{Mg}_{0.04}\text{CO}_3$). Самые же внешние зоны сферолитов сложены **марганцовистым сидеритом** ($\text{Fe}_{0.54}\text{Mn}_{0.40}\text{Mg}_{0.03}\text{Ca}_{0.02}\text{CO}_3$).

В заключение кратко остановимся на особенностях диагностики кутнагорита. Строго говоря, под термином «кутнагорит» понимается упорядоченный карбонат кальция и марганца $\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$ с кристаллической структурой доломитового типа. С почти равным соотношением катионов, но неупорядоченным распределением кальция и марганца карбонат обладает структурой кальцитового (или, что то же самое, родохрозитового) типа. По сути, это разновидность марганцевого кальцита ($\text{Ca} \approx \text{Mn}$, но $\text{Ca} > \text{Mn}$) или кальциевого родохозита ($\text{Ca} \approx \text{Mn}$, но $\text{Ca} < \text{Mn}$), но не марганцевый аналог доломита – собственно кутнагорит. Таким образом, для корректной диагностики кутнагорита, помимо химического анализа, необходимы рентгеновские исследования с целью установления структурного типа карбоната.

Определение кутнагорита методами порошковой дифрактометрии вызывают трудности. Они связаны с тем, что в эталонной базе данных JCPD представлены рентгенограммы только неупорядоченной разновидности Ca–Mn карбоната, который назван «кутнагоритом» (файлы 19-234 и 43-695). Для получения порошкограммы упорядоченного карбоната мы воспользовались результатами расшифровки кристаллической структуры кутнагорита и по координатам атомов рассчитали его теоретическую рентгенограмму. Для удобства работы аналогичная процедура выполнена для кальцита, родохозита и неупорядоченного «кутнагорита». Расчеты произведены Н. В. Платоновой и С. Н. Бритвиным

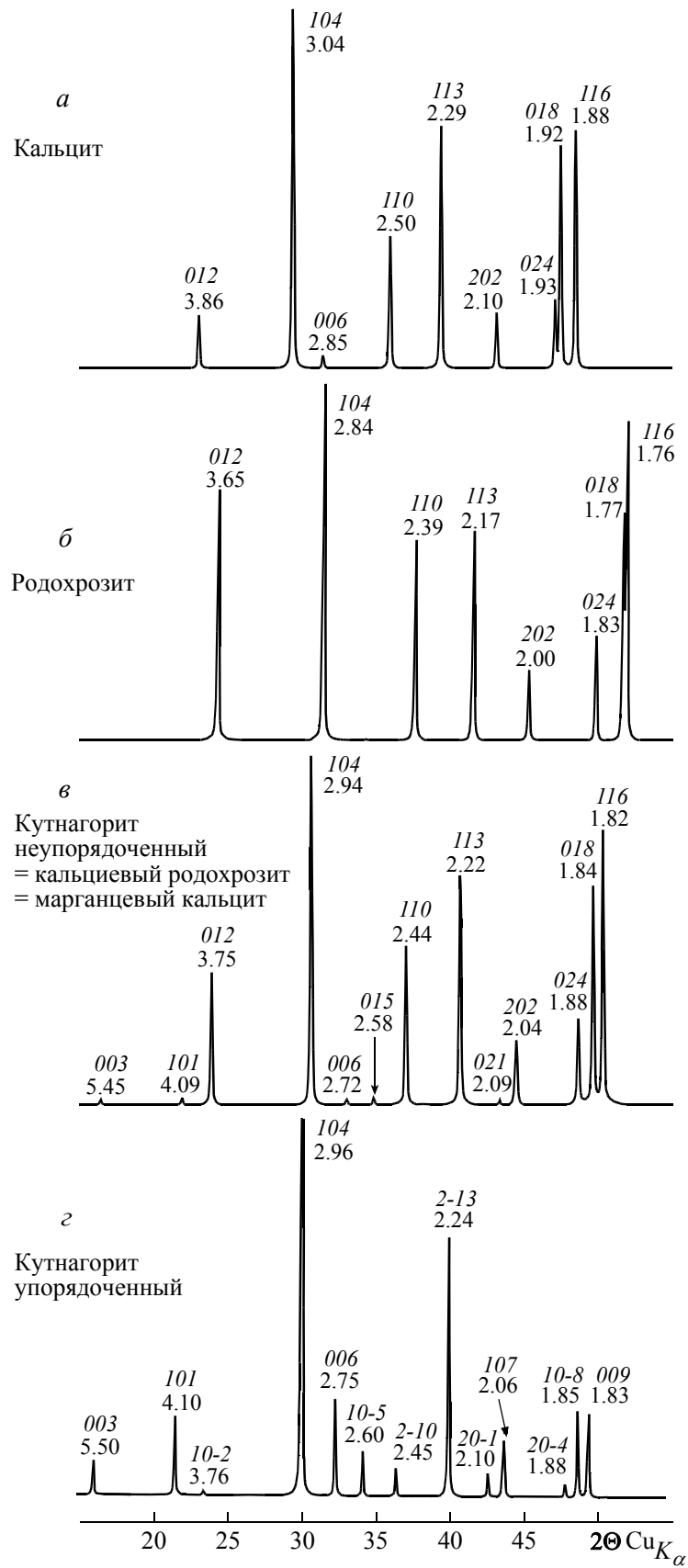


Рис. 14. Модельные (рассчитанные) дифрактограммы карбонатов
 Прямыми цифрами отмечены межплоскостные расстояния (в Å), курсивными – символы *hkl* отражений.

на кафедре кристаллографии СПбГУ по программе Diamond demo version 3.1 d. Структурные данные заимствованы из каталога FindIt version 1.4.1, содержащего базу данных ICSD Database version 2006-01. Номера файлов в базе данных: неупорядоченный кутнагорит – 202247, упорядоченный кутнагорит – 202248, кальцит – 52151, родохрозит – 80868, доломит – 52149.

Полученные теоретические дифрактограммы карбонатов представлены на рис. 14. На нем видно, что принципиальная возможность диагностики Ca–Mn карбонатов методами порошковой рентгенометрии существует. Однако определение типа структуры минералов с равными пропорциями кальция и марганца может быть выполнено только по соотношению интенсивностей относительно слабых рефлексов с d (Å) \approx 4.1, 2.75, 2.60, 2.45, 2.10 и 1.88. На практике же из-за множества особенностей – агрегатного состояния карбонатов, степени их кристалличности и микроблочности, вариаций химического состава, присутствия в пробе других фаз и т. п. – эти рефлексы регистрируются не всегда. Тогда вопрос о принадлежности карбоната структурному типу кальцита или доломита остается открытым.

Дифрактограммы парнокских кальцита и родохрозита близки к эталонным данным (рис. 14, а и б). На рентгенограммах же «кутнагоритов» отсутствуют четко выраженные рефлексы, свидетельствующие о закономерном расположении кальция и марганца в структуре карбоната. Конфигурация таких рентгенограмм близка к профилю неупорядоченного «кутнагорита» (рис. 14, в), т. е. кальциевого родохрозита. Возможно, что небольшие количества собственно кутнагорита все же присутствуют в изученных образцах, но достоверно зафиксировать их не удалось. Таким образом, рентгеновские данные позволяют приблизительно определить химический состав преобладающего в пробе карбоната, но оставляют сомнения в видовой принадлежности ($\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{CO}_3$ минерала. Пока мы оставляем за ним название «кутнагорит»), чтобы отразить полноту изоморфного ряда Ca–Mn карбонатов.

Другие минералы. В составе марганцевых руд диагностирован большой набор аксессуарных сульфидов (фото 16). Самыми распространенными из них являются алабандин, галенит, сфалерит и пирит. **Алабандин** представлен неправильными по форме амёбовидными зёрнами, выполняющими пространство между выделениями родохрозита, тефроита, кариопилита и другими минералами. Размер зёрен алабандина иногда достигает 1 мм в поперечнике, и тогда они хорошо видны даже невооруженным глазом. Окраска минерала в образце свинцово-серая, в шлифе мелкие зёрна алабандина просвечивают характерным темно-зеленым, изумрудным цветом, что позволяет легко отличать этот минерал от других сульфидов. Для алабандина типичны включения барита. **Галенит** и **сфалерит** образуют ксеноморфные зёрна, более или менее равномерно рассеянные в различных по минеральному составу разновидностях марганцевых руд. **Пирит** встречается почти исключительно в родохрозитовых рудах участка Восточный-2. Для марганцевых руд западной зоны месторождения этот минерал не типичен. Пирит формирует относительно крупные (до 1–2 мм) кубические пойкилокристаллы, содержащие множество мельчайших включений вмещающих его карбонатов и силикатов. Изредка наблюдается замещение пирита пирротинном.

В ассоциации с кариопилитом и спессартином постоянно диагностируется вкрапленность **пирофанита**. Морфология зёрен пирофанита может быть разной: от неправильных пылевидных включений в спессартине до хорошо сформированных таблитчатых кристаллов размером около 20 мкм в поперечнике (см. фото 13, д). В некоторых образцах пирофанит образует тонкие реакционные каемки вокруг зёрен ксеногенного **рутила** (см. фото 13, е). Здесь же нередко присутствует **циркон**. Чаще всего он представлен неправильными по форме зёрнами (см. фото 13, д), вероятнее всего, поступившими в рудоносный осадок в составе обломочного терригенного материала. Но, кроме того, нередко также случаи, когда циркон образует относительно крупные (порядка 20 мкм в поперечнике) хорошо ограниченные кристаллы, равновесно сосуществующие с окружающими его минералами (см. фото 7, е и 13, з). Видимо, идиоморфные зёрна циркона являются продуктом метаморфогенной регенерации изначально обломочных зёрен этого минерала.

Другие минералы диагностированы микронзондовым методом в виде единичных включений в марганцевых рудах.

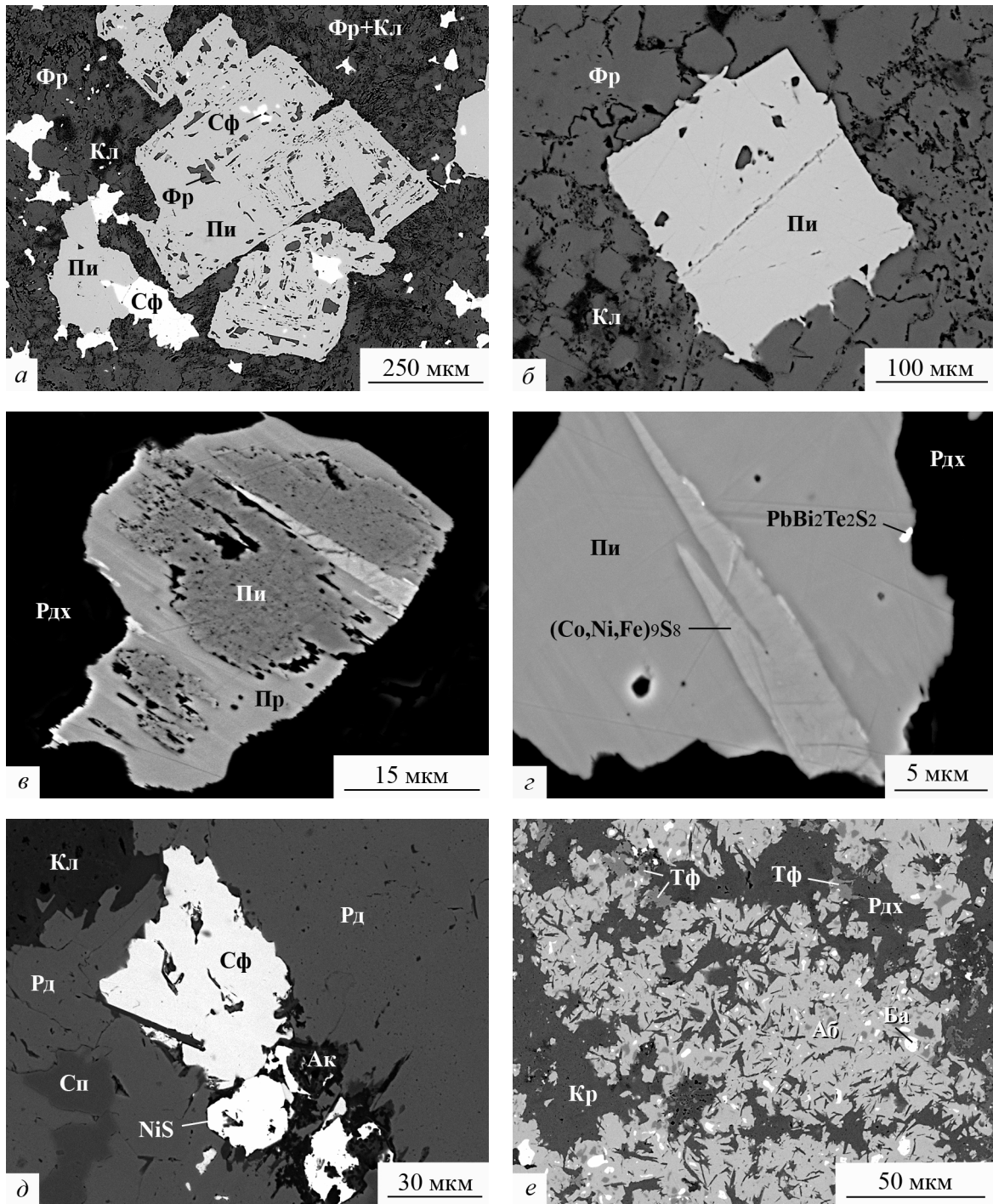


Фото 16. Минералы карбонатно-силикатных марганцевых руд

Фотографии аншлифов в обратно-отраженных электронах. *a* – сростки пойкилитовых метакристаллов пирита с ксеноморфными зернами сфалерита, вмещающая масса – фриделитовый агрегат в родохрозитовой руде; *b* – метакристалл пирита в комковатом агрегате фриделита, фрагмент родохрозитовой руды; *в* – замещение пирита пирротинном, фрагмент родохрозитовой руды; *г* – включения кобальтпентландита и алексита в пирите, фрагмент родохрозитовой руды; *д* – зерна сфалерита и миллерита в родонитовой руде; *е* – скопления алабандина с включениями барита (белые), тефроита (светло-серые), кариопилита (темно-серые) и родохрозита (темно-серые), фрагмент кариопилит-аллеганит-родохрозитовой руды. *Минералы:* Тф – тефроит, Сп – спессартин, Рд – родонит, Ак – актинолит, Кр – кариопилит, Фр – фриделит, Рдх – родохрозит, Кл – кальцит, Пи – пирит, Пр – пирротин, Сф – сфалерит, Аб – алабандин, NiS – миллерит, $(\text{Co,Ni,Fe})_9\text{S}_8$ – кобальтпентландин, $\text{PbBi}_2\text{Te}_2\text{S}_2$ – алексит, Ба – барит. *Номера образцов:* *a, б* – К-25Б-8, *в, г* – К-25Б-5, *д* – М1-1/12е, *е* – М1-1/2г. *Участки месторождения:* *a-г* – Восточный-2, *д, е* – Магнитный-1.

Глава 4 ГЕОХИМИЯ РУДОНОСНЫХ МЕТАОСАДКОВ

Породы основного объема рудоносных залежей

Судя по петрографическим признакам, постседиментационные процессы не сопровождались интенсивным перераспределением вещества ни в пределах отдельных рудных тел или даже их участков, ни тем более в масштабах месторождения. Химический состав пород рудоносной толщи в ключевых своих особенностях унаследован от состава исходных осадков.

Все минералогические разновидности марганцевых руд связаны друг с другом постепенными переходами, они слагают общие пласты и часто сменяют друг друга как по простиранию, так и по разрезу. Иными словами, несмотря на вариации минерального состава руд, каждый пласт представляет собой единое целое со сложным внутренним строением. Химический состав таких отложений рационально рассматривать в совокупности, не разделяя их на отдельные минералогические разновидности.

Главные петрогенные элементы. Содержания практически всех главных и рассеянных элементов (микроэлементов) в изученных породах характеризуются большими дисперсиями и разными законами распределения (нормальным и логнормальным). По этой причине «типичную» концентрацию каждого компонента наиболее адекватно отражает не среднее арифметическое значение (x), а величина медианы (Me). Именно последней мы и будем оперировать в дальнейшем, рассматривая средние содержания каждого из проанализированных элементов.

Средние содержания главных компонентов в неизменных гипергенными процессами породах Парнокского месторождения представлены в табл. 18, химические составы конкретных образцов приведены в приложениях 1–4. Анализ полученных данных показывает следующее.

Таблица 18

Среднее содержание (масс. %) главных компонентов в породах Парнокского месторождения

| Компоненты | Породы | | | | | | | | | | |
|---|-----------|-------|----------|--------------|----------|---------------|-------|----------|------------------|-------|----------|
| | Сланцы* | | | Известняки** | | Железные руды | | | Марганцевые руды | | |
| | <i>Me</i> | x | σ | x | σ | <i>Me</i> | x | σ | <i>Me</i> | x | σ |
| SiO ₂ | 25.34 | 33.27 | 18.26 | 7.16 | 2.36 | 7.12 | 9.76 | 7.89 | 16.47 | 17.83 | 10.00 |
| TiO ₂ | 0.33 | 0.39 | 0.23 | 0.07 | 0.04 | 0.02 | 0.04 | 0.06 | 0.09 | 0.13 | 0.11 |
| Al ₂ O ₃ | 6.01 | 7.22 | 3.84 | 1.23 | 0.68 | 0.48 | 0.68 | 0.76 | 1.29 | 1.83 | 1.47 |
| Fe ₂ O ₃ ^{общ} | 2.57 | 3.37 | 1.89 | 0.41 | 0.28 | 89.77 | 83.59 | 10.73 | 1.80 | 2.63 | 4.49 |
| MnO ^{общ} | 0.32 | 0.31 | 0.12 | 2.52 | 0.59 | 0.63 | 2.97 | 5.19 | 53.85 | 48.97 | 14.50 |
| MgO | 1.33 | 1.58 | 0.95 | 3.11 | 2.05 | 0.24 | 0.48 | 0.49 | 1.04 | 1.45 | 1.27 |
| CaO | 33.34 | 27.54 | 13.69 | 47.54 | 0.45 | 0.42 | 1.56 | 2.45 | 4.47 | 8.15 | 8.96 |
| Na ₂ O | 0.35 | 0.33 | 0.17 | <0.05 | | 0.06 | 0.11 | 0.12 | 0.12 | 0.17 | 0.13 |
| K ₂ O | 2.10 | 2.48 | 1.32 | 0.51 | 0.41 | 0.05 | 0.13 | 0.18 | 0.08 | 0.10 | 0.09 |
| P ₂ O ₅ | 0.15 | 0.15 | 0.06 | <0.05 | | 0.06 | 0.07 | 0.02 | 0.05 | 0.08 | 0.11 |
| п.п.п. | 27.99 | 23.39 | 11.51 | 37.44 | 1.35 | 1.67 | 2.12 | 2.37 | 15.90 | 18.30 | 8.35 |
| <i>n</i> | 6 | | | 3 | | 12 | | | 35 | | |

П р и м е ч а н и е. * – углеродистые глинисто-кремнисто-известковистые сланцы основного объема рудоносной толщи («фоновые осадки»); ** – пелитоморфные известняки, вмещающие пласты железных и марганцевых руд; п.п.п. – потеря при прокаливании. Статистические характеристики: *Me* – медиана, x – среднее арифметическое, σ – стандартное отклонение, *n* – объем выборки. Анализы выполнены в лаборатории рентгеноспектрального анализа ВСЕГЕИ рентгеноспектральным флуоресцентным методом на спектрометре ARL-9800 (Швейцария), аналитик Б. А. Цимошенко.

Вмещающие породы характеризуются высокими содержаниями кальция и летучих компонентов (CaO + п.п.п. = 60–85 масс.%), что отражает существенно карбонатный состав рудоносной толщи в целом. По величине алюминиевого модуля ($Al = Al/(Al+Fe+Mn) > 0.7$) сланцы основного объема рудоносной толщи («фоновые осадки») соответствуют «нормальным» морским отложениям, не содержащим избыточных количеств железа и марганца. По сравнению со сланцами пелитоморфные из-

известняки в среднем содержат в 3–6 раз меньше Si, Ti, Al, Fe, Na, K и P. Это вполне закономерно, учитывая низкие количества в известняках терригенного обломочного материала – главного накопителя большинства из перечисленных элементов. Одновременно в известняках установлены в 7 раз более высокие, чем в сланцах, концентрации Mn и в 1.5–2 раза Mg и Ca. Причем содержания марганца в известняках более чем на порядок превышают величину его кларка для осадочных пород. По значениям титанового ((Fe+Mn)/Ti) и алюминиевого (Al/(Al+Fe+Mn)) модулей известняки сопоставимы с металлоносными осадками современного океана (рис. 15, а), но в отличие от последних имеют не железистую, а марганцевую специализацию (Mn/Fe = 6).

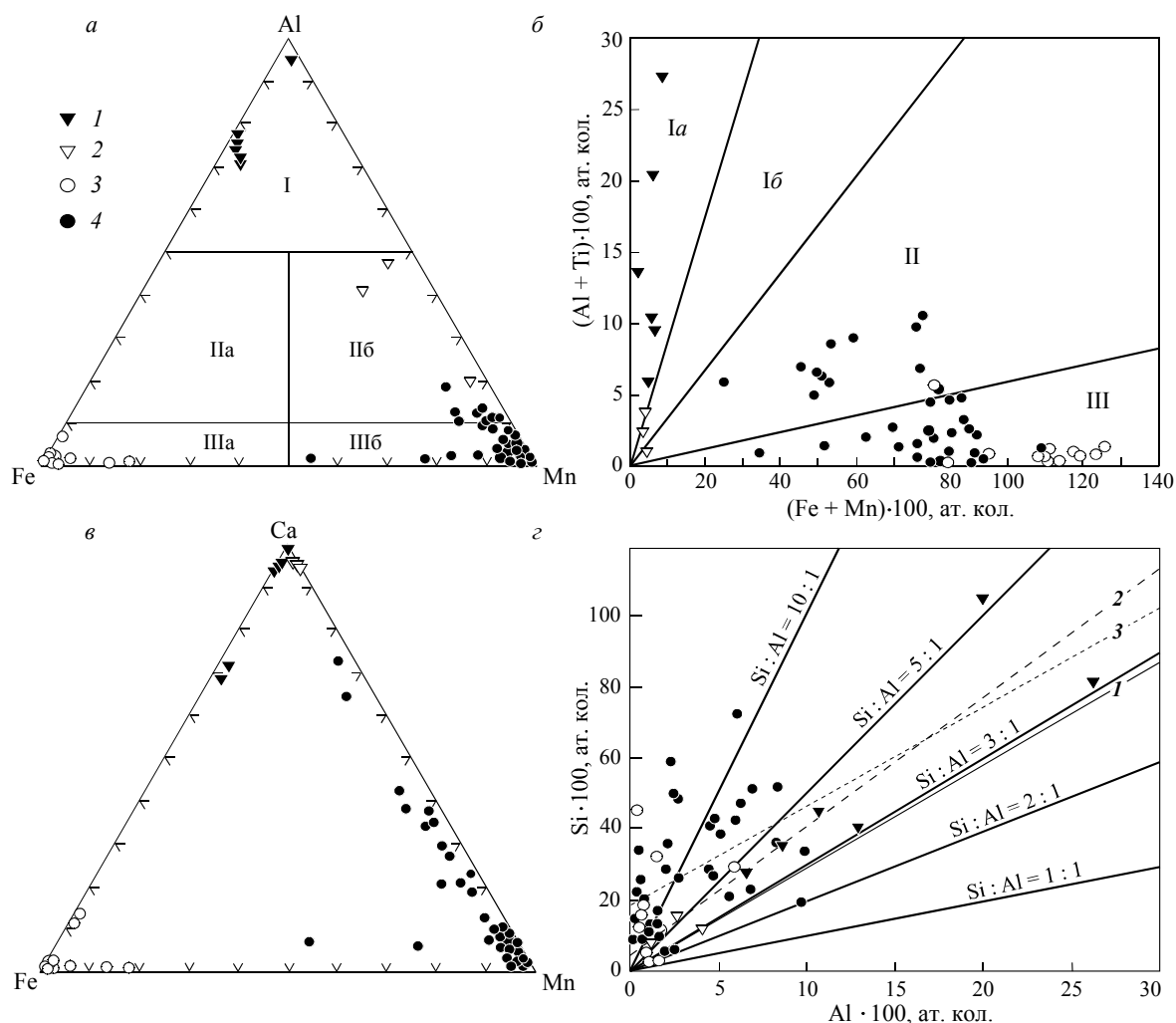


Рис. 15. Соотношения индикаторных петрогенных элементов в породах Парнокского месторождения 1–4 – породы: 1 – углеродистые глинисто-кремнисто-известковистые сланцы основного объема рудоносной толщи, 2 – пелитоморфные известняки, 3 – железные руды, 4 – марганцевые руды. Римскими цифрами на а и б отмечены поля осадочных пород с различными соотношениями литогенных (Al и Ti) и рудных (Fe и Mn) компонентов: I – осадочные породы (а – с резким преобладанием литогенного материала, б – с примесью рудного материала), II – гидротермально-осадочные породы, «металлоносные» осадки (а – с преобладанием железа, б – с преобладанием марганца), III – гидротермально-осадочные породы с резким преобладанием рудного материала, «рудносные осадки» (а – с преобладанием железа, б – с преобладанием марганца). Границы полей на рисунке, а даны по Г. Ю. Бутузовой (1998), на б – по В. В. Зайковой (1991), но в обоих случаях пересчитаны нами для содержаний компонентов в атомных количествах. Арабскими цифрами на в отмечены линии регрессии: для 1 – пеллагических глин $Si = 2.87 Al$ (Li, Schoonmaker, 2003), 2 – для вмещающих пород Парнокского месторождения $Si = 3.57 Al + 4.35$; 3 – для марганцевых руд Парнокского месторождения $Si = 2.78 Al + 19.40$.

Железные руды обладают прежде всего очень высокими содержаниями железа ($Fe_2O_3^{общ} = 84–90$ масс.%) и на порядок меньшими кремния ($Fe_2O_3^{общ} + SiO_2 \approx 97$ масс.%). Общее количество всех остальных компонентов в среднем составляет 2–3 масс.%. При этом концентрации Mn в железных рудах в 3 раза и более превышают его кларк, однако резко уступают содержаниям железа ($Mn/Fe > 0.01$). На классификационных диаграммах (рис. 15, а, б) хорошо видно, что для железных руд типич-

ны очень низкие концентрации элементов-индикаторов литогенного вещества (Ti и Al). Почти все точки их составов находятся в поле рудоносных осадков, резко обогащенных железом. Кроме того, железные руды, как правило, отличаются низкими содержаниями кальция (рис. 15, в) – главного компонента рудовмещающих карбонатных толщ. Отношение $Ca/(Ca+Fe+Mn)$ в железных рудах всегда меньше 0.15, а чаще всего менее 0.02.

Таким образом, железные руды представляют собой почти исключительно хемогенные осадки, содержащие лишь самую минимальную примесь литогенного (терригенного) и карбонатного материалов. Скорее всего, источником железа служили гидротермальные растворы, накопление металла осуществлялось быстро и непосредственно в области разгрузки гидротерм на поверхности морского дна. Другие варианты, например формирование железистых отложений либо с медленной скоростью, либо на удалении от гидротермального источника, либо за счет поступления железа в составе речных стоков, маловероятны. Во всех этих случаях рудоносные илы неизбежно разбавлялись бы тем или иным количеством «фоновых осадков».

Тесная ассоциация в разрезе месторождения пластов железных и марганцевых руд указывает на общий источник обоих рудных элементов. Вместе с тем особенности химического состава руд свидетельствуют о разных механизмах накопления железо- и марганецсодержащих осадков. По сравнению с железными рудами состав марганцевых руд более разнообразный. Помимо высоких содержаний марганца ($MnO^{общ} \approx 50$ масс.%), в них отмечаются значительные концентрации кремния и летучих компонентов ($MnO^{общ} + SiO_2 + \text{п.п.п.} \approx 86$ масс.%). В меньших количествах присутствуют Ca, Al, Fe и Mg ($CaO + Fe_2O_3^{общ} + Al_2O_3 + MgO \approx 14$ масс.%). Суммарное содержание Ti, Na, K и P не превышает 0.5 масс.%. Средняя величина отношения Mn/Fe равна 32–50, что на 3 порядка выше, чем в железных рудах. Исключение составляют только карбонатные марганцевые руды участка Восточный-4, в которых Mn/Fe = 1.2–3.5. Но в целом сильная дифференциация двух главных рудных элементов является одной из самых характерных особенностей Парнокского месторождения.

По соотношению индикаторных элементов (Ti, Al, Fe и Mn) марганцевые руды соответствуют либо металлоносным, либо «рудоносным» осадкам, т. е. отложениям, обогащенным или сильно обогащенным относительно «нормальных» морских илов рудными элементами, в данном случае марганцем. Доля литогенного вещества в марганцевых рудах чаще всего существенно выше, чем в железных рудах. На классификационной (Al+Ti)–(Fe+Mn) диаграмме (рис. 15, б) большинство точек составов железных руд группируются в узком поле ($(Al+Ti) \cdot 100 < 1$), вытягивающемся вдоль оси (Fe+Mn). В то же время составы марганцевых руд характеризуются широким разбросом как рудных ($(Fe+Mn) \cdot 100 = 30–110$), так и литогенных ($(Al+Ti) \cdot 100 = 0.5–10$) компонентов. На тройной диаграмме Al–Fe–Mn (рис. 15, а) отмеченная закономерность проявляется не столь рельефно. Но вместе с тем на ней четко отражена геохимическая специализация руд.

Среднее содержание кальция в марганцевых рудах 4.5 масс.% CaO, величина отношения $Ca/(Ca+Fe+Mn)$ обычно менее 0.10. Но встречаются и руды с более высокими концентрациями кальция (до 37.6 масс.% CaO). По сути, они представляют собой переходную разновидность между марганцевыми рудами и вмещающими известняками (рис. 15, в). Между марганцем и кальцием закономерно существует отрицательная корреляция ($r_{Mn-Ca} = -0.85$), отражающая диаметрально противоположную ритмичность накопления руд и известняков.

В целом в отличие от железных марганцевые руды постоянно содержат в своем составе заметное количество фоновых литогенного и карбонатного веществ. Видимо, марганцевые илы накапливались относительно медленно на удалении от гидротермального источника или даже в периоды затухания гидротермальной деятельности. Такие условия способствовали частичному перемешиванию рудоносных и «фоновых» осадков.

Важным компонентом всех пород рудоносной толщи является кремний. Во вмещающих породах концентрации кремния связаны прямой зависимостью с содержаниями алюминия (рис. 15, г), значение коэффициента корреляции $r_{Si-Al} = 0.92$ статистически значимо с вероятностью 95% (для $n = 9$). Следовательно, накопление кремния и алюминия происходило синхронно, и оба элемента поступали в осадок в составе глинистого материала. В то же время величина отношения Si : Al = 3.57 : 1 в парнокских породах выше, чем в пелагических глинах (Si : Al = 2.87 : 1) или в любом минерале глин (смектитах, каолините, слюдах, хлоритах, полевых шпатах и т. д.). Это означает, что источником кремния во вмещающих породах было не только глинистое вещество, но также и другой терригенный и/или биогенный материал.

В железных рудах установлен резкий избыток кремния относительно алюминия. Значение отношения Si : Al в них, как правило, выше, чем 5 : 1, а часто больше 10 : 1. Причем концентрации кремния и алюминия не коррелируют друг с другом. В данном случае «фоновые осадки» не могли быть главным источником кремния в рудах. Скорее всего, как и железо, основная масса кремния поставлялась в область седиментации гидротермальными растворами.

В марганцевых рудах наблюдается большой разброс содержаний кремния, величина отношения $Si : Al$ варьирует в широких пределах, однако практически всегда превышает уровень $3 : 1$, т. е. выше, чем максимально возможное в глинистых минералах. При этом между кремнием и алюминием существует статистически значимая с вероятностью 95% (для $n = 35$) положительная зависимость, но коэффициент корреляции довольно низкий – $r_{Si-Al} = 0.48$. Характерно также, что на диаграмме $Si-Al$ (рис. 15, з) линии регрессии для вмещающих пород и марганцевых руд имеют близкий наклон. Таким образом, условия аккумуляции алюминия в целом благоприятствовали и накоплению кремния. Более того, минералы глин являлись одним из источников кремния в марганцевых осадках. Но, кроме того, дополнительно значительное количество кремния поступало в составе терригенного, биогенного и, очень вероятно, гидротермального материалов.

Микроэлементы. Предыдущие исследователи (Герасимов, 2000; Силаев, 2008) отмечали в рудах Парнокского месторождения повышенные более чем в 10–100 раз относительно кларка концентрации $Zn, Pb, Ba, Cu, Cd, Co, Ge$ и Ag . Но приводимые ими сведения о геохимии руд и вмещающих пород крайне отрывочны, они нуждаются в уточнении и дополнении. Такая работа была проделана нами (Брусницын, Кулешов, 2011; Брусницын, 2013а, 2013б). Полученные концентрации микроэлементов в породах Парнокского месторождения приведены в приложениях 5–9, а рассчитанные по ним средние концентрации микроэлементов сведены в табл. 19. Из анализа этих материалов вытекает следующее.

Средние содержания большинства микроэлементов в породах Парнокского месторождения сопоставимы или ниже, чем в осадочной оболочке Земли. Это наглядно отражено на мультиэлементной диаграмме (рис. 16), где полученные нами данные сравниваются с соответствующими кларками для «стандартных» глинистых сланцев (Li, Schoonmaker, 2003). На ней видно, что по концентрации микроэлементов углеродистые глинисто-кремнисто-известковистые сланцы основного объема рудоносной толщи («фоновые осадки») в целом близки к «стандартным» сланцам. От последних парнокские сланцы отличаются на порядок более низкими содержаниями As и Pb , но заметно более высокими Mo, V и U . Подобные отклонения, видимо, обусловлены региональными геохимическими особенностями осадочных толщ, в частности с присутствием в них рассеянного органического вещества. Как известно, для черных сланцев характерны повышенные концентрации Mo, V и U .

Рудовмещающие известняки, а также железные и марганцевые руды обладают более сложным характером распределения микроэлементов, значительно отличающимся от такового как в «стандартных», так и в местных сланцах. Но даже в непосредственно рудоносных отложениях сверхкларковые концентрации установлены для ограниченного набора элементов: это Ba, Pb и Zn в известняках, As и Ge в железных рудах, Pb и Zn в марганцевых. Однако и в этих случаях превышения над кларком относительно невелики, максимум один порядок. Таким образом, полученные данные не подтверждают

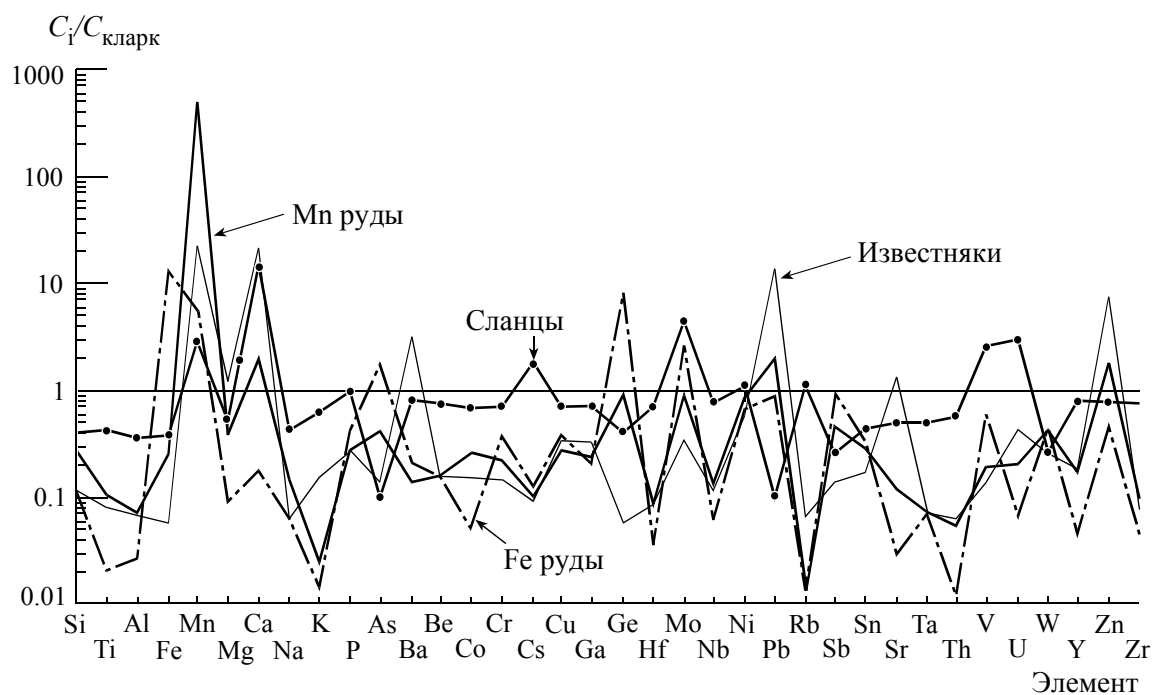


Рис. 16. Сопоставление средних концентраций элементов в породах Парнокского месторождения с их кларками для глинистых сланцев по Ю. Ли и Дж. Чунмакеру (Li, Schoonmaker, 2003)

Среднее содержание (г/т) микроэлементов в породах Парнокского месторождения

| Элемент | Породы | | | | | | | | |
|----------|----------|--------------|----------|---------------|----------|----------|------------------|----------|----------|
| | Сланцы* | Известняки** | | Железные руды | | | Марганцевые руды | | |
| | <i>x</i> | <i>x</i> | σ | <i>Me</i> | <i>x</i> | σ | <i>Me</i> | <i>x</i> | σ |
| As | 1.29 | 1.93 | 0.98 | 23.7 | 25.4 | 17.8 | 5.52 | 7.83 | 6.57 |
| Ba | 506 | 1934 | 2642 | 130 | 175 | 150 | 85 | 480 | 1015 |
| Be | 2.3 | < 0.5 | | < 0.5 | < 0.05 | 0.00 | < 0.5 | 0.63 | 0.44 |
| Co | 13.5 | 3.09 | 1.38 | 1.04 | 0.94 | 0.27 | 5.18 | 19.0 | 44.6 |
| Cr | 65.6 | 14.0 | 3.36 | 34.3 | 36.8 | 27.5 | 21.3 | 30.9 | 40.4 |
| Cs | 9.4 | 0.50 | 0.25 | 0.66 | 1.23 | 1.26 | 0.54 | 3.97 | 6.87 |
| Cu | 32.7 | 15.8 | 7.33 | 17.7 | 24.5 | 22.4 | 13.1 | 34.9 | 100.5 |
| Ga | 14.2 | 6.57 | 0.27 | 4.08 | 4.27 | 2.16 | 4.73 | 10.53 | 14.11 |
| Ge | 0.64 | 0.10 | 0.01 | 13.3 | 12.66 | 3.31 | 1.50 | 1.78 | 1.38 |
| Hf | 3.52 | 0.45 | 0.28 | 0.19 | 0.22 | 0.15 | 0.46 | 0.85 | 0.80 |
| Mo | 11.6 | 0.94 | 0.39 | 7.06 | 6.85 | 3.07 | 2.42 | 2.99 | 2.33 |
| Nb | 9.02 | 1.37 | 0.65 | 0.71 | 0.69 | 0.17 | 1.50 | 1.96 | 1.38 |
| Ni | 55.3 | 28.1 | 3.96 | 33.8 | 37.4 | 25.4 | 43.5 | 54.3 | 32.5 |
| Pb | 2.07 | 283 | 413 | 18.3 | 20.2 | 14.0 | 39.6 | 71.7 | 100.0 |
| Rb | 153 | 9.5 | 6.5 | < 2 | < 2 | 0.00 | < 2 | 3.9 | 5.2 |
| Sb | 0.40 | 0.22 | 0.08 | 1.45 | 1.37 | 0.64 | 0.72 | 0.90 | 0.61 |
| Sn | 1.36 | 0.53 | 0.21 | 1.05 | 1.08 | 0.29 | 0.88 | 1.04 | 0.89 |
| Sr | 86 | 222 | 37.2 | 5.26 | 8.08 | 7.55 | 21.3 | 53.4 | 84.5 |
| Ta | 0.67 | < 0.1 | | < 0.1 | < 0.1 | 0.00 | < 0.1 | 0.13 | 0.06 |
| Th | 6.77 | 0.80 | 0.55 | 0.15 | 0.15 | 0.03 | 0.70 | 1.33 | 1.31 |
| V | 341 | 18.8 | 4.75 | 80.8 | 72.3 | 29.6 | 25.9 | 28.5 | 13.3 |
| U | 8.17 | 1.21 | 0.54 | 0.19 | 0.25 | 0.12 | 0.56 | 0.70 | 0.40 |
| W | 0.50 | < 0.5 | | 0.82 | 1.24 | 1.03 | 0.74 | 1.49 | 1.47 |
| Y | 21.3 | 4.91 | 1.21 | 1.21 | 1.14 | 0.56 | 4.67 | 5.36 | 3.41 |
| Zn | 79.6 | 721 | 471 | 44.8 | 53.0 | 42.3 | 172 | 201 | 131 |
| Zr | 128 | 13.6 | 6.80 | 7.85 | 8.08 | 3.39 | 16.6 | 34.2 | 42.2 |
| La | 20.6 | 5.31 | 0.62 | 1.24 | 1.12 | 0.39 | 8.19 | 8.05 | 4.74 |
| Ce | 42.0 | 8.14 | 1.22 | 4.23 | 3.48 | 1.35 | 21.9 | 25.7 | 14.8 |
| Pr | 4.92 | 1.22 | 0.17 | 0.29 | 0.25 | 0.10 | 2.00 | 1.77 | 0.91 |
| Nd | 19.7 | 5.06 | 0.82 | 1.07 | 0.91 | 0.44 | 7.37 | 6.92 | 3.64 |
| Sm | 3.74 | 0.93 | 0.17 | 0.18 | 0.17 | 0.10 | 1.56 | 1.40 | 0.68 |
| Eu | 0.90 | 0.27 | 0.24 | 0.11 | 0.10 | 0.06 | 0.28 | 0.30 | 0.16 |
| Gd | 3.69 | 0.94 | 0.20 | 0.20 | 0.19 | 0.13 | 1.25 | 1.31 | 0.72 |
| Tb | 0.63 | 0.15 | 0.02 | 0.04 | 0.04 | 0.03 | 0.22 | 0.22 | 0.11 |
| Dy | 3.58 | 0.81 | 0.11 | 0.17 | 0.19 | 0.14 | 1.23 | 1.20 | 0.59 |
| Ho | 0.73 | 0.15 | 0.04 | 0.057 | 0.05 | 0.03 | 0.20 | 0.23 | 0.12 |
| Er | 2.18 | 0.41 | 0.08 | 0.097 | 0.099 | 0.08 | 0.63 | 0.65 | 0.34 |
| Tm | 0.33 | 0.063 | 0.024 | 0.014 | 0.015 | 0.009 | 0.100 | 0.100 | 0.052 |
| Yb | 2.43 | 0.40 | 0.11 | 0.065 | 0.061 | 0.034 | 0.59 | 0.63 | 0.35 |
| Lu | 0.34 | 0.057 | 0.019 | 0.012 | 0.016 | 0.014 | 0.100 | 0.097 | 0.053 |
| <i>n</i> | 2 | 3 | | | 6 | | | 35 | |

Примечание. * – углеродистые глинисто-кремнисто-известковистые сланцы основного объема рудоносной толщи («фоновые осадки»); ** – пелитоморфные известняки, вмещающие пласты железных и марганцевых руд. Статистические характеристики: *Me* – медиана, *x* – среднее арифметическое, σ – стандартное отклонение, *n* – объем выборки. Анализы выполнены в центральной химической лаборатории ВСЕГЕИ методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) на спектрометре ELAN-DRC-e (Perkin Elmer, США), аналитик Г. А. Олейникова.

отмечаемое предыдущими исследователями резкое обогащение руд, по крайней мере для Ba, Co, Cu, Ge, Pb и Zn.

Вместе с тем важные закономерности проявляются при сравнении рудоносных отложений с «фоновыми осадками» парнокской толщи (глинисто-кремнисто-известковистыми сланцами). Учитывая большие дисперсии концентраций микроэлементов, удалось установить следующее. Относительно сланцев пелитоморфные известняки в среднем в 3 раза и более обогащены Ba, Sr и Zn, а Pb – более чем в 100 раз (рис. 17, а).

Концентрации же других проанализированных элементов в известняках ниже, чем в сланцах. Если допустить, что источником алюминия в осадках был только обломочный материал, то можно оценить степень обогащения (или, наоборот, «истощения») известняков микроэлементами относительно фоновое литогенного вещества. Для этого необходимо сопоставить нормированные на алюминий (C_i/C_{Al}) концентрации микроэлементов в известняках и сланцах. Формула для нормирования имеет простой вид (Li, Schoonmaker, 2003): $(C_{Al})_i^* = [C_i/C_{Al}]_{\text{образец}}/[C_i/C_{Al}]_{\text{эталон}}$. Если $(C_{Al})_i^* > 1$, то концентрации данного элемента избыточны относительно его содержания в литогенной составляющей осадка, если $(C_{Al})_i^* < 1$, то ниже этого уровня, а если $(C_{Al})_i^* = 1$, то соответствуют ему. Расчеты показывают, что дополнительно к перечисленным выше элементам в известняках накапливаются избыточные количества As, Cu, Ga, Ni, Sb, Sn и W. Концентрации Co, Cr, Ge, Hf, Mo, Nb, Ta, Th, U, Y и Zr сопоставимы с их содержаниями в терригенном материале осадка, а Be, Cs, Rb и V даже ниже этого уровня.

По сравнению со сланцами железные руды обогащены (в 3–10 раз) As, Ge, Pb и Sb (рис. 17, *а*). Нормирование на алюминий добавляет в список избыточных компонентов также Ba, Cr, Cu, Ga, Mo, Ni, Sn, V, W и Zn. Их концентрации в рудах в 10–100 раз выше, чем те, которые могли поступать в осадок с обломочным материалом. Содержания Be, Co, Cs, Hf, Nb, Rb, Sr, Th, U, Y и Zr в железных рудах ниже, чем в сланцах, но близки к соответствующим величинам в литогенной части осадка.

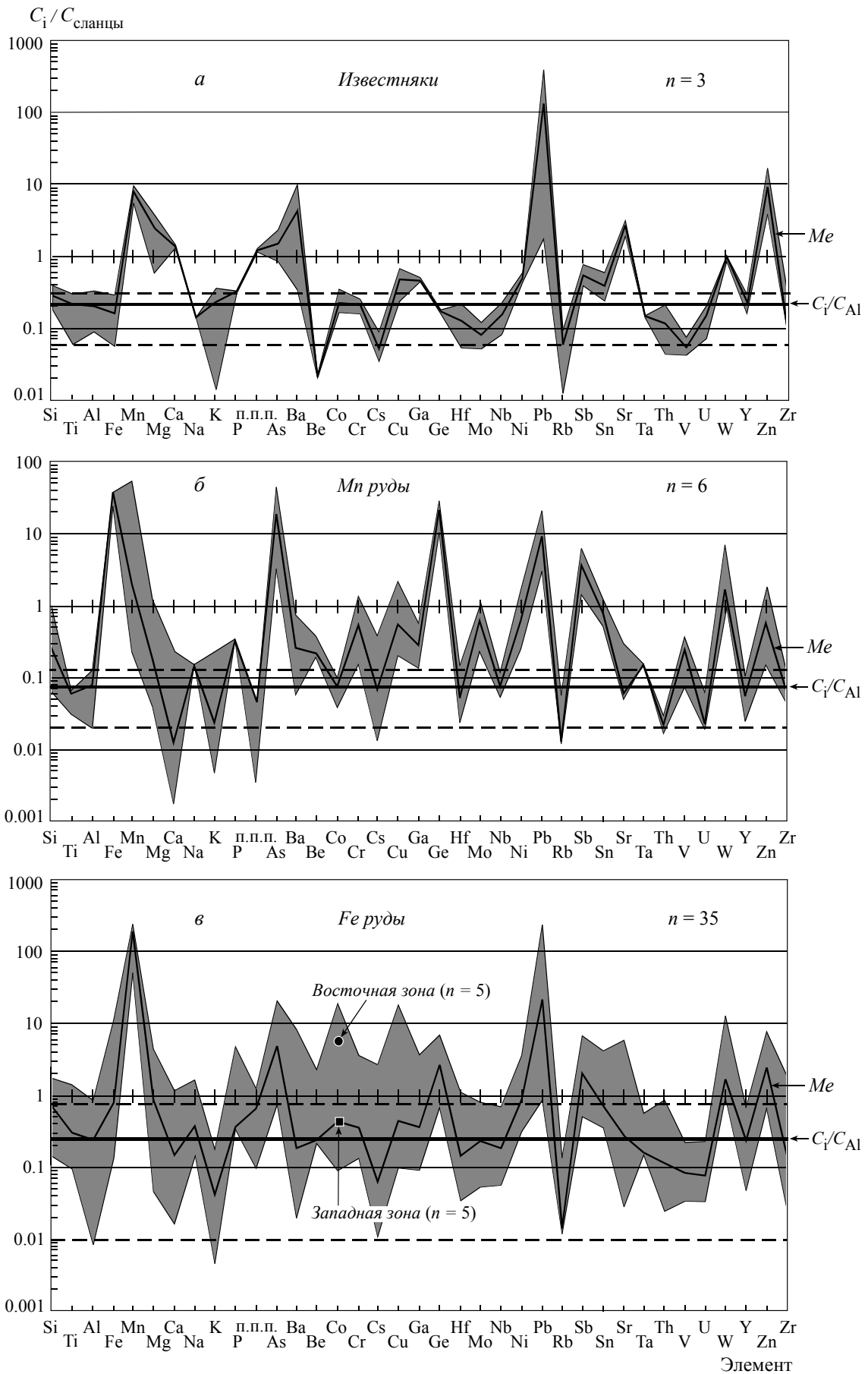
Для марганцевых руд характерны повышенные относительно сланцев количества As, Ge, Pb, Sb, W и Zn (рис. 17, *б*). Однако эти превышения не слишком заметны (максимум в 10 раз для Pb), особенно если принять во внимание большие дисперсии концентраций элементов. Нормирование на алюминий показывает, что средние содержания Ni и Sn в марганцевых рудах немного выше, чем в литогенном материале. Концентрации других элементов вполне могут объясняться постоянным присутствием в рудоносных отложениях литогенной составляющей. Кроме того, высокие дисперсии концентраций и резко асимметричный закон распределения у таких элементов как Ba, Co, Cu, Ga и Sr допускают накопление этих элементов не только в составе литогенного материала, но и дополнительное поступление из других источников (гидротермального, гидрогенного или биогенного).

Таким образом, в целом для рудоносных отложений характерны низкие концентрации элементов-индикаторов терригенного материала (Hf, Nb, Th и Zr), а также тесно ассоциирующих с ними Be, Cs, Rb, Ta, V, U и Y. В известняках и марганцевых рудах к этой группе добавляются Cr и Mo. Содержание всех перечисленных элементов сопоставимо или ниже, чем в литогенной части осадка. Очевидно, что именно фоновый терригенный материал был главным поставщиком данных металлов в рудоносные отложения. Это дополнительно подтверждается наличием в марганцевых рудах положительных корреляционных связей Hf, Nb, Th, Zr, Cr, Mo, V и Y с алюминием и титаном, а у Cs и Rb – с калием. Вполне закономерно, что самые низкие концентрации Hf, Nb, Th, Zr и др. определены в магнетитовых рудах, в которых количества Al и Ti минимальны.

Все породы содержат избыточные относительно литогенного материала элементы. Набор таких элементов индивидуален для каждого типа рудоносных отложений. Различна также и «степень избыточности» – величины нормированных на алюминий их концентраций элементов. Тем не менее общие тенденции вполне очевидны. Прежде всего для всех пород типичны высокие содержания Pb, повышенные выявлены также для As, Ni, Sb, Sn, W и Zn и в меньшей степени для Ba, Cu и Ga. Отличительной чертой железных руд служит высокое содержание Ge, кроме того в них установлены наибольшее число избыточных элементов и максимальные превышения их концентраций относительно литогенной составляющей осадка.

Повышенные (избыточные) количества таких элементов как As, Ba, Co, Cu, Mo, Ni, Pb, Zn и некоторых других часто используют в качестве одного из аргументов участия гидротермальных растворов в формировании рудоносных отложений. Причем для залежей, локализованных в осадочных толщах, данный аргумент является, если не единственным, то, как минимум, одним из ключевых. В этом плане показательно, что в породах Парнокского месторождения среди избыточных преобладают элементы Pb–Zn месторождений SEDEX (Sedimentary exhalative deposits) и MVT (Mississippi Valley type) типов (Кисляков, Щеточкин, 2000; Старостин, Игнатов, 2004; Robb, 2005, и др.). Как известно, формирование таких месторождений происходит в результате развития низкотемпературных гидротермальных систем, циркулирующих в мощных терригенно-карбонатных толщах, и именно гидротермальные растворы являются главным поставщиками металлов в область рудоотложения. Опираясь на эти данные, можно было бы предполагать участие гидротерм и в формировании продуктивных залежей Парнокского месторождения. Но насколько весомы подобные доводы и можно ли, базируясь *только лишь* (!) на геохимических данных, определить привнос гидротермального вещества в область рудонакопления?

Попытаемся ответить на этот вопрос на примере обогащенных марганцем осадков. Объем геохимической информации по современным и древним марганцевоносным отложениям (коркам, конкрециям, илам и т. п.) огромен. Но вместе с тем обобщающие исследования, направленные на выявление



различий между гидротермально-осадочными и собственно седиментационно-диагенетическими (негидротермальными) скоплениями, насколько нам известно, единичны. Так, К. Никольсон (Nicholson, 1992), проанализировав результаты большого числа геохимических исследований, установил, что повышенные концентрации As, B, Ba, Ge, Cd, Cu, Li, Mo, Pb, Sb, Sr, Tl, V, Zn и W типичны для марганцевых залежей, сформировавшихся при явном участии гидротермальных растворов. В то же время для отложений, образующихся без видимой связи с гидротермальной деятельностью, характерен другой набор избыточных элементов – Ba, Co, Cu, Mo, Ni, Sr, V и Zn, источником которых могли быть морская вода, речной сток, поровые диагенетические растворы или процессы гальмиролиза. Если из обоих списков исключить повторяющиеся элементы, то для гидротермальных осадков диагностической останется ассоциация As+Ge+Pb+Sb+W, а для «нормальных» осадков – Co+Ni. К сожалению, эти работы не получили дальнейшего развития, а опубликованные в последнее время геохимические материалы заставили усомниться в выводах К. Никольсона.

С целью определить возможные элементы-индикаторы участия гидротерм в формировании марганцевоносных осадков было проведено сравнение концентраций большой группы микроэлементов в генетически принципиально различных типах марганцевых отложений современного океана, образующихся: 1) непосредственно в областях разгрузки гидротермальных растворов; 2) заведомо без участия каких-либо глубинных гидротерм (Брусницын, 2014). В качестве объектов первого типа выбраны гидротермальные марганцевые корки Восточно-Тихоокеанского поднятия и островодужных систем западной части Тихого океана, а второго – седиментационно-диагенетические марганцевые стяжения Балтийского, Белого, Баренцева и Карского морей.

Хорошо известно, что гидротермальные марганцевые корки Тихого океана обогащены As, Ba, Cd, Co, Cu, Mo, Ni, Pb, Sb, W и Zn, средние концентрации которых от 3 до 100 раз превышают соответствующие кларки (Рой, 1986; Батулин, 2000; Maunard, 2003; Hein et al., 2008, и др.). Эта закономерность становится еще более очевидной, если сравнивать с кларком не прямые, а нормированные на алюминий концентрации элементов (рис. 18, а). Вместе с тем необходимо особо подчеркнуть, что отмеченная закономерность носит статистический характер и справедлива для большого объема выборки, характеризующего крупные структуры и территории. Реальные дисперсии концентраций микроэлементов очень велики. Разница между минимальными и максимальными значениями, как правило, составляет один-два, а иногда и три порядка. В результате далеко не во всех случаях наблюдается обогащение металлоносных отложений микроэлементами, и даже в пределах активных гидротермальных полей марганцевые корки нередко имеют рядовые концентрации микроэлементов.

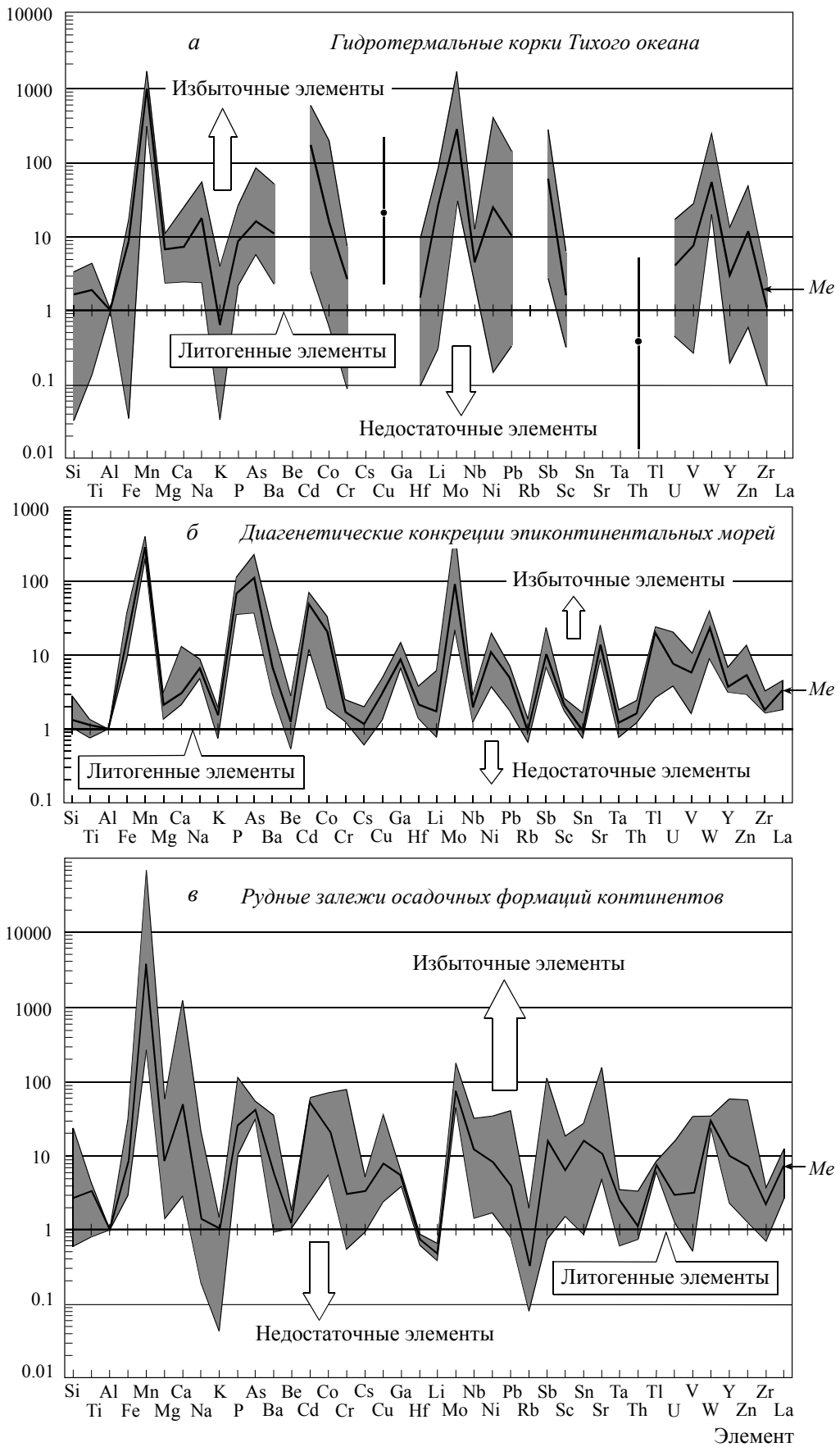
Сходные особенности выявляются и в марганцевоносных метаосадках складчатых областей континентов. Даже в тех случаях, когда по геологической позиции и строению продуктивных отложений генезис месторождений уверенно интерпретируется как гидротермально-осадочный, марганцевые породы могут быть как обогащены микроэлементами, так и нет. Примером первого варианта служит Дурновское месторождение в Восточном Салаире (Брусницын, Стрекопытов, 2010; Брусницын и др., 2014), второго – марганцевые месторождения Магнитогорского палеовулканического пояса на Южном Урале (Брусницын и др., 2013а, 2013б).

Седиментационно-диагенетические марганцевые скопления в осадках шельфа эпиконтинентальных морей по сравнению с фоновыми отложениями обогащены многими микроэлементами (Школьник и др., 2012). Нормирование на алюминий показывает, что средние концентрации P, As, Ba, Cd, Co, Mo, Sb, Sr и W в них на 1–2 порядка выше, чем в окружающих осадках (рис. 18, б). То же самое отмечается в древних месторождениях марганца, приуроченных к терригенным, кремнистым или карбонатным формациям невулканических структур (рис. 18, в). Как полагают многие исследователи, формирование таких объектов происходит без участия гидротермальных растворов. Так же как в предыдущем случае, обогащение седиментационно-диагенетических марганцевых осадков микроэлементами носит статистический характер и, в силу больших дисперсий концентраций микроэлементов, от данной закономерности возможны отклонения.

Рис. 17. Сопоставление концентраций элементов в рудоносных отложениях и «фоновых осадках» (углеродистых глинисто-кремнисто-известковистых сланцах)

а – известняки; б – марганцевые руды; в – железные руды. Широкая ломаная линия показывает интервалы относительных концентраций элементов, тонкая ломаная линия (Me) – соотношения средних концентраций элементов. Горизонтальными линиями отмечено смещение единичного уровня при нормировании содержаний элементов на алюминий (C_i/C_{Al}): сплошная линия – единичный уровень для средних концентраций элементов, пунктирные – граничные значения. На линии C_i/C_{Al} располагаются элементы, поступившие в породу преимущественно в составе литогенного материала, выше нее – «избыточные» элементы, концентрация которых в породах выше их содержания в литогенной составляющей осадка. На в кругом отмечена средняя концентрация кобальта в карбонатных рудах восточной зоны месторождения, квадратом – в карбонатных рудах западной зоны.

$$[C_i/C_{Al}]_{обр} / [C_i/C_{Al}]_{кларк}$$



Принципиально важно отметить следующее: по своей геохимии марганцевые конкреции Балтийского, Белого и Карского морей имеют много общего с гидротермальными корками Тихого океана (рис. 19). Наблюдаемые различия следует рассматривать лишь как статистически проявленную тенденцию, а не как строгую закономерность. Так, гидротермальные марганцевые скопления по сравнению с отложениями осадочного (не гидротермального) генезиса в среднем характеризуются более высокими концентрациями Cd, Cu, Li, Mo, Sb и W. В то же время осадочные породы обогащены P, As и Th. Однако с учетом высоких дисперсий концентраций элементов отмеченные особенности окажутся вовсе не очевидными.

Таким образом, сами по себе повышенные концентрации микроэлементов в породах без учета другой геологической информации не являются надежными индикаторами участия глубинных гидротерм в образовании марганцевоносных отложений. С одной стороны, даже типичные гидротермальные осадки не обязательно содержат сверхкларковые концентрации микроэлементов, а с другой, – явные седиментационно-диагенетические скопления могут быть обогащены ими. Этот на первый взгляд неожиданный результат имеет адекватное объяснение. Дело в том, что физико-химические и литологические условия образования марганцевых осадков благоприятны для накопления в них и целого ряда микроэлементов. Но источники как марганца, так и микроэлементов и способы поступления вещества в область седиментации в разных геологических обстановках могут быть принципиально различными. Отсюда возникают объективные трудности в использовании геохимических данных при реконструкции условий генезиса марганцевых месторождений.

По нашему мнению, этот вывод справедлив и для других типов рудоносных отложений, приуроченных к осадочным формациям, в частности к железистым отложениям.

Возвращаясь к Парнокскому месторождению, с учетом полученных результатов приходится констатировать следующее. Повышенные (избыточные относительно литогенной компоненты осадка) концентрации в марганцевых рудах As, Ba, Cu, Ga, Ni, Pb, Sb, Sn, W и Zn, с одной стороны, не противоречат гидротермально-осадочной модели генезиса данного объекта, но, с другой, – не служат прямым указанием на гидротермы, как на главный источник рудного вещества. Геохимический спектр марганцевых руд имеет много общего с современными отложениями как гидротермального, так и диагенетического происхождения (рис. 19). В то же время обращают на себя внимание повышенные концентрации свинца во всех породах месторождения, в том числе и в марганцевых рудах. Обогащение продуктивных отложений этим элементом проявляется и при прямом сравнении их с кларком и, тем более, при нормировании соответствующих величин на алюминий (см. рис. 16 и 17). Средние содержания свинца в марганцевых рудах даже выше, чем в современных седиментационно-диагенетических и гидротермальных конкрециях. Этот показатель роднит породы Парнокского месторождения с полиметаллическими рудами SEDEX и MVT типов, которые, как уже было отмечено, имеют гидротермальную природу.

В марганцевых рудах Парнокского месторождения фиксируется накопление кобальта, особенно явно проявленное для восточной зоны (см. рис. 17, *в*). Здесь концентрации кобальта (в среднем 53.2 г/т) почти на порядок выше, чем в аналогичных рудах западной зоны месторождения (в среднем 4.5 г/т). Обычно резкое обогащение марганцевых отложений Co, а также Ni и Cu осуществляется за счет сорбции этих элементов из морской воды. В современном океане примером подобных образований служат оксидные железомарганцевые корки и конкреции гидрогенного происхождения, в которых содержание кобальта достигает первых процентов (Bonatti *et al.*, 1976; Рой, 1986; Maynard, 2003). Учитывая это, разумно предположить, что по сравнению с западной зоной Парнокского месторождения седиментация и/или захоронение марганцевых осадков восточной зоны происходили медленней, они дольше контактировали с морской водой, а следовательно, и сорбция кобальта марганцевыми минералами в данном случае осуществилась в более полном объеме. По концентрации остальных микроэлементов марганцевые руды западной и восточной зон месторождения сопоставимы.

Отметим, что избыточные микроэлементы не имеют корреляционных связей ни с железом, ни с марганцем. То есть даже если железо, марганец и цветные металлы поступали в морской бассейн в

Рис. 18. Нормированные на алюминий содержания элементов в гидротермальных марганцевых корках Тихого океана (*а*), седиментационно-диагенетических конкрециях шельфов эпиконтинентальных морей (*б*) и стратиформных марганцевоносных отложениях, локализованных в осадочных толщах континентов в пространственном отрыве от вулканогенных структур (*в*)

Ломаные линии (*Me*) – соотношения средних концентраций элементов, серыми полями показаны разбросы содержаний элементов. Графики составлены по материалам: *а* – Г. Н. Бутурина (2000), Дж. Мейнарда (Maynard, 2003) и Дж. Хейна с соавторами (Hein *et al.*, 2008); *б* – Г. Н. Батурина, В. Т. Дубинчука (2009) и Э. Я. Школьника с соавторами (2012); *в* – Дж. Мейнарда (Maynard, 2003), М. Мунтеану с соавторами (Munteanu *et al.*, 2004), Г. Рантитча с соавторами (Rantitsch *et al.*, 2003), Дж. Гутцмера и Н. Бейкеса (Gutzmer, Beukes, 1998), А. Гюлтекина (Gultekin, 1998).

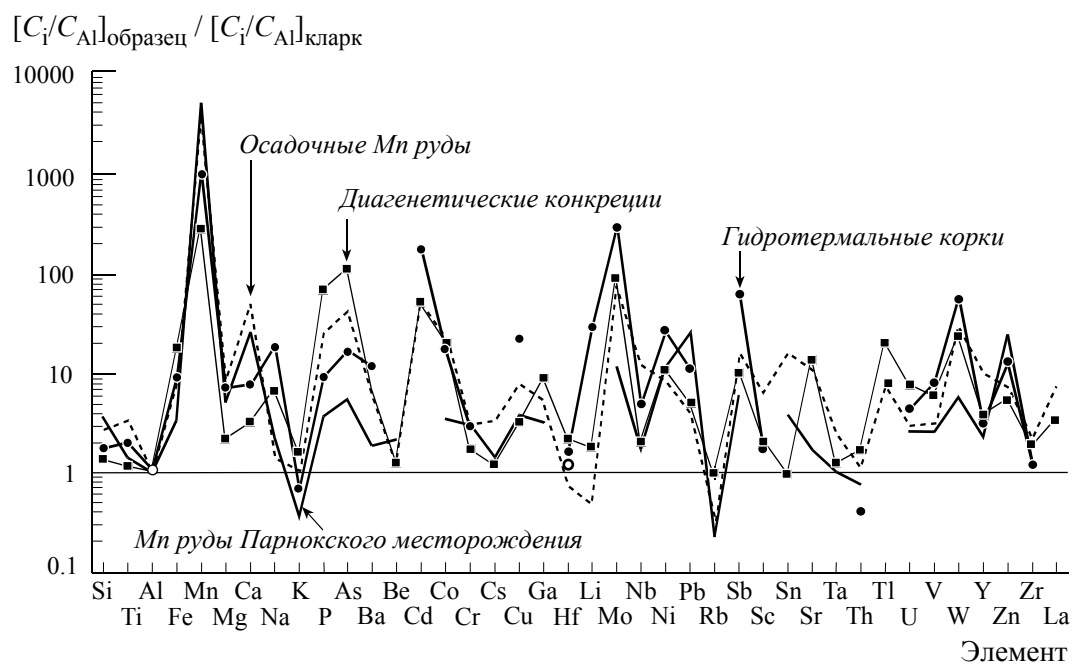


Рис. 19. Сопоставление нормированных на алюминий средних содержаний элементов в марганцевых рудах Парнокского месторождения, гидротермальных железомарганцевых корках Тихого океана, седиментационно-диагенетических железомарганцевых конкрециях эпиконтинентальных морей и марганцевоносных отложений осадочных толщ континентов

На графике воспроизведены линии средних значений нормированных содержаний из диаграмм на рис. 18.

составе единого источника раствора, поведение их в области седиментации было неодинаковым, как и должно быть, исходя из разницы в химических свойствах данных элементов.

Редкоземельные элементы. Средние концентрации редкоземельных элементов (РЗЭ) в изученных породах представлены в табл. 19 и 20.

Таблица 20

Среднее содержание (г/т) РЗЭ в разных минералогических группах марганцевых руд

| Элемент | Зоны месторождения | | | | | | | | |
|---------|-----------------------------|-------|-------|-----------------------|-------|-------|-------------|-------|-------|
| | Западная | | | | | | Восточная | | |
| | Минералогические группы руд | | | | | | | | |
| | Карбонатные | | | Карбонатно-силикатные | | | Карбонатные | | |
| | Me | x | σ | Me | x | σ | Me | x | σ |
| La | 3.89 | 3.36 | 1.45 | 8.26 | 8.11 | 4.62 | 12.85 | 12.84 | 2.02 |
| Ce | 15.00 | 16.06 | 2.74 | 20.95 | 22.03 | 11.20 | 49.50 | 49.03 | 11.09 |
| Pr | 0.99 | 0.88 | 0.26 | 1.91 | 1.81 | 0.93 | 2.27 | 2.49 | 0.49 |
| Nd | 3.46 | 3.34 | 0.90 | 7.22 | 7.04 | 3.61 | 8.85 | 10.01 | 2.46 |
| Sm | 0.79 | 0.72 | 0.28 | 1.54 | 1.43 | 0.68 | 1.77 | 1.89 | 0.31 |
| Eu | 0.15 | 0.15 | 0.05 | 0.27 | 0.31 | 0.16 | 0.44 | 0.43 | 0.06 |
| Gd | 0.66 | 0.66 | 0.21 | 1.25 | 1.32 | 0.73 | 1.95 | 1.96 | 0.30 |
| Tb | 0.12 | 0.12 | 0.04 | 0.23 | 0.23 | 0.11 | 0.29 | 0.30 | 0.07 |
| Dy | 0.58 | 0.63 | 0.19 | 1.21 | 1.23 | 0.61 | 1.62 | 1.63 | 0.28 |
| Ho | 0.13 | 0.12 | 0.04 | 0.20 | 0.24 | 0.13 | 0.31 | 0.31 | 0.05 |
| Er | 0.30 | 0.33 | 0.10 | 0.62 | 0.68 | 0.37 | 0.79 | 0.84 | 0.16 |
| Tm | 0.05 | 0.05 | 0.02 | 0.10 | 0.10 | 0.05 | 0.13 | 0.14 | 0.02 |
| Yb | 0.33 | 0.31 | 0.06 | 0.62 | 0.66 | 0.39 | 0.75 | 0.80 | 0.21 |
| Lu | 0.05 | 0.04 | 0.01 | 0.11 | 0.10 | 0.06 | 0.14 | 0.14 | 0.03 |
| Ce/Ce* | 1.76 | 2.35 | 0.92 | 1.39 | 1.35 | 0.24 | 1.80 | 1.94 | 0.56 |
| Eu/Eu* | 1.14 | 6.55 | 12.12 | 1.02 | 1.00 | 0.14 | 0.96 | 1.00 | 0.25 |
| REE | 27.52 | 26.76 | 4.87 | 46.45 | 45.30 | 22.83 | 85.40 | 85.80 | 11.15 |
| n | 5 | | | 22 | | | 6 | | |

Примечание. Ce/Ce* и Eu/Eu* – цериевая и европиевая аномалии соответственно, рассчитаны по формулам $Ce/Ce^* = Ce/Ce^{NASC} / 0.5(La/La^{NASC} + Nd/Nd^{NASC})$ и $Eu/Eu^* = Eu/Eu^{NASC} / 0.5(Sm/Sm^{NASC} + Gd/Gd^{NASC})$; REE – суммарное содержание РЗЭ в рудах.

По содержанию РЗЭ глинисто-кремнисто-известковистые сланцы основного объема рудоносной толщи («фоновые осадки») сопоставимы со стандартными сланцами NASC (рис. 20). Очевидно, что главным источником РЗЭ в обеих породах являлся обломочный материал. Немного же более низкие по сравнению с эталоном NASC концентрации РЗЭ в парнокских сланцах объясняются повышенными содержаниями в них карбонатов, разбавляющих терригенные осадки.

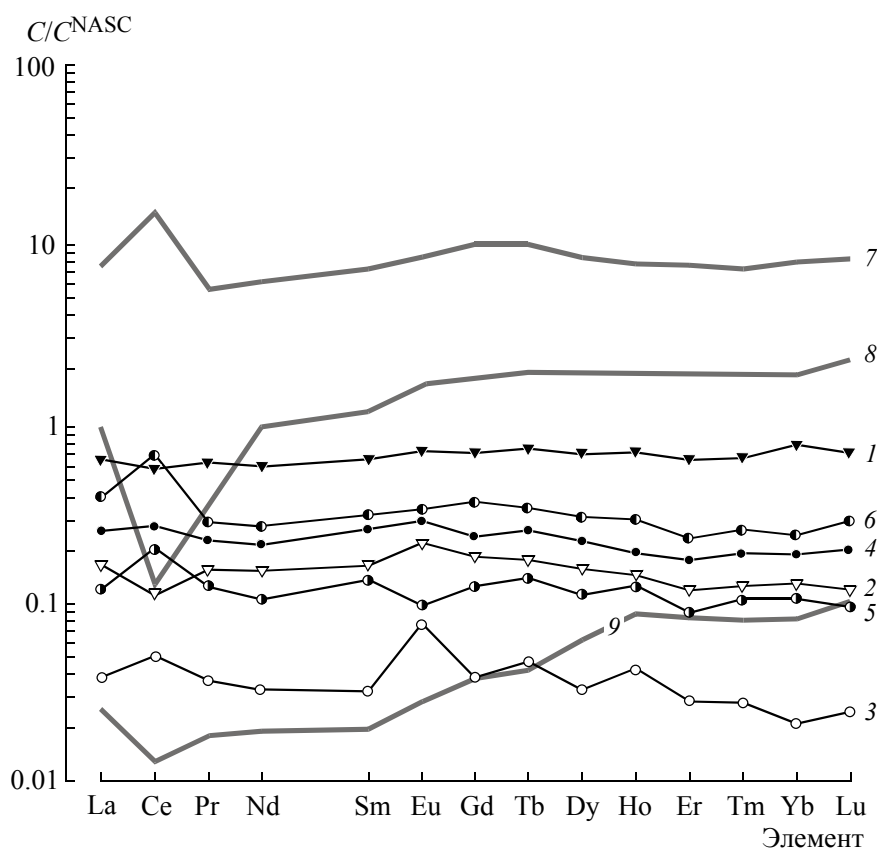


Рис. 20. Нормированные на сланец NASC средние концентрации РЗЭ в породах Парнокского месторождения (1–6), гидрогенных (7) и гидротермальных (8 и 9) железомарганцевых корках современного океана (1 – углеродистые глинисто-кремнисто-известковые сланцы основного объема рудоносной пачки («фоновые осадки»); 2 – пелитоморфные известняки; 3 – магнетитовые руды; 4–6 – марганцевые руды: 4 и 5 – соответственно карбонатно-силикатные и карбонатные западной зоны месторождения, 6 – карбонатные восточной части месторождения; 7 – средний состав гидрогенных железомарганцевых корок Тихого океана; 8 и 9 – гидротермальные железомарганцевые корки: 8 – корка Галапагосского центра спрединга, Тихий океан, 9 – корка гидротермального поля ТАГ, Атлантический океан. Данные по образцам 7–9 заимствованы из работы А. В. Дубинина (2006).

В собственно рудоносных отложениях содержания РЗЭ заметно ниже, чем в сланцах NASC. В известняках, железных и марганцевых рудах западной зоны месторождения суммарные концентрации РЗЭ положительно коррелируют с содержаниями алюминия (рис. 21) и других элементов-индикаторов литогенного вещества (Ti, Hf, Nb, Th, Y и Zr). Следовательно, и для этих пород обломочный материал также служил одним из поставщиков лантаноидов. Поскольку общий уровень накопления литогенного вещества в рудоносных отложениях ниже, чем в фоновых осадках и эталоне NASC, то и концентрации РЗЭ в них более низкие. Минимальные содержания РЗЭ типичны для железных руд.

Литогенный материал был не единственным источником РЗЭ в рудоносных отложениях. Это становится очевидным, если сравнивать с эталоном не абсолютные содержания в породах РЗЭ, а нормированные на алюминий (значения REE/Al или $(C_{Al})_i^* = [C_i/C_{Al}]_{образец}/[C_i/C_{Al}]_{NASC}$). В этом случае обнаруживается избыток РЗЭ по сравнению с их концентрациями в литогенной составляющей осадка (табл. 21). Как правило, он невелик и примерно равен по абсолютной величине $(C_{Al})_i^* \approx 2$. Но для карбонатных марганцевых руд, отличающихся минимальными содержаниями алюминия, а также кремния и многих других элементов, значения $(C_{Al})_i^*$ достигают 7 и 13 для западной и восточной зон месторождения соответственно. Из этого следует вывод: дополнительное накопление РЗЭ связано главным образом с образованием именно марганцевых осадков, а в других типах отложений (обломочных, кремнистых, известковистых и железистых) оно реализовано менее эффективно.

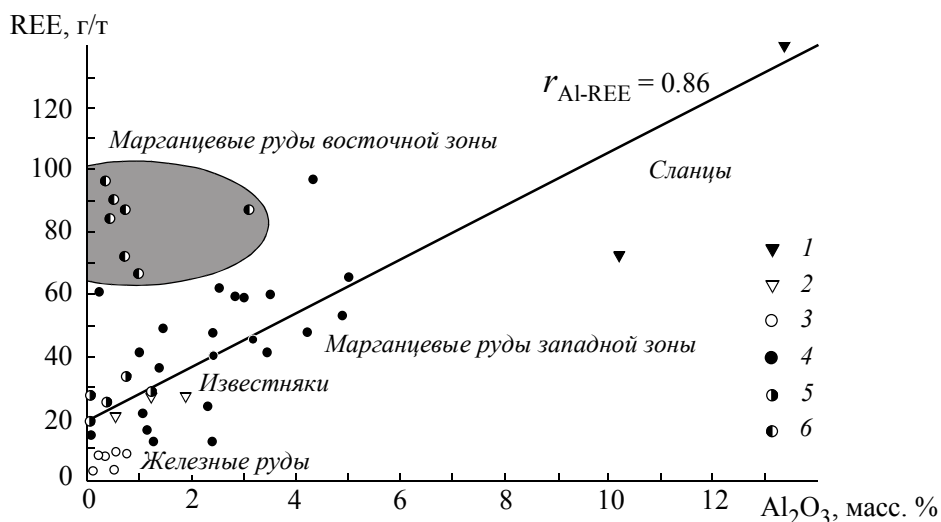


Рис. 21. Соотношение суммарного содержания РЗЭ (REE) и алюминия в породах Парнокского месторождения 1 – углеродистые глинисто-кремнисто-известковые сланцы основного объема рудоносной пачки («фоновые осадки»); 2 – пелитоморфные известняки; 3 – железные руды; 4–6 – марганцевые руды: 4 и 5 – соответственно карбонатно-силикатные и карбонатные западной зоны месторождения, 6 – карбонатные восточной части месторождения. Жирной показана линия регрессии для пород западной зоны месторождения. r – коэффициент корреляции между содержаниями алюминия и редких земель в породах западной зоны месторождения.

Таблица 21

Соотношение средних содержаний РЗЭ и алюминия в Северо-Американском сланце (NASC) и породах Парнокского месторождения

| Параметр | Эталон NASC | Породы Парнокского месторождения | | | | | |
|---------------------------------------|-------------|----------------------------------|--------------|----------|-------------|---------|---------|
| | | Сланцы* | Известняки** | Руды | | | |
| | | | | железные | марганцевые | | |
| | | | | Ок (Mг) | Кар (1) | Кар (2) | Кар-Сил |
| REE, г/т | 173.11 | 105.77 | 24.36 | 8.11 | 27.52 | 85.40 | 46.45 |
| REE _i /REE _{NASC} | 1 | 0.61 | 0.14 | 0.05 | 0.16 | 0.49 | 0.27 |
| Al, масс. % | 8.95 | 3.17 | 0.65 | 0.25 | 0.20 | 0.33 | 1.27 |
| REE/Al | 19.34 | 33.37 | 37.48 | 32.44 | 137.60 | 258.79 | 36.57 |
| (C _{Al}) _i * | 1 | 1.73 | 1.94 | 1.68 | 7.11 | 13.38 | 1.89 |

Пр и м е ч а н и е. $(C_{Al})_i^* = [C_i/C_{Al}]_{образец} / [C_i/C_{Al}]_{NASC}$. Данные для NASC заимствованы из работы Л. Громета с соавторами (Gromet e. a., 1984); * – углеродистые глинисто-кремнисто-известковистые сланцы основного объема рудоносной толщи («фоновые осадки»); ** – пелитоморфные известняки, вмещающие пласты железных и марганцевых руд. *Минералогические группы* руд Парнокского месторождения: Ок (Mг) – оксидные (магнетитовые), Кар – карбонатные (1 – западной зоны месторождения, 2 – восточной зоны месторождения), Кар-Сил – карбонатно-силикатные.

Анализ конфигурации спектров РЗЭ позволяет выявить дополнительные источники лантаноидов в рудоносных отложениях. Так, в спектре РЗЭ железных руд отмечается положительная европиевая аномалия $Eu/Eu^* = 2.10$, которая обычно фиксирует участие гидротермального раствора в образовании рудоносных отложений (Дубинин, 2006, и др.).

В рудовмещающих известняках состав РЗЭ элементов характеризуется слабыми аномалиями: положительной для европия $Eu/Eu^* = 1.26$ и отрицательной для церия $Ce/Ce^* = 0.70$. Первая указывает на участие гидротерм в формировании карбонатных илов, вторая типична для металлоносных пелагических осадков, сорбирующих лантаноиды из морской воды (Hodkinson e. a., 1994; Stonap, Hodkinson, 1997; Maunard, 2003; Дубинин, 2006, и др.). Поскольку глубоководные воды открытого океана обладают отрицательной цериевой аномалией, то при равномерной сорбции всех РЗЭ из морской воды данная аномалия наследуется и веществом осадка. При быстром захоронении такого вещества отрицательная цериевая аномалия наследуется в осадке. Сочетание положительной европиевой и отрицательной цериевой аномалий в спектрах РЗЭ свойственно рудоносным отложениям, образующимся в зоне смешения гидротермальных растворов с морской водой (Дубинин, 2006, и др.). Однако небольшие величины Eu/Eu^* и Ce/Ce^* свидетельствуют о незначительном влиянии гидротерм и процессов сорбции на состав лантаноидов. Этот вариант может реализоваться при невысокой интенсивности гидротермальных процессов, а также в случае низких концентраций в осадке минералов железа и марганца – главных сорбентов РЗЭ из морской воды.

В карбонатных марганцевых рудах установлена положительная цериевая аномалия (см. табл. 20). Ее наличие может интерпретироваться двояко, причем оба варианта не исключают друг друга.

Первый вариант. Положительная цериевая аномалия является отличительной чертой железных и марганцевых оксидов, возникающих в окислительных условиях открытого океана на удалении от гидротермальных полей (Bonatti e. a., 1976; Murray e. a., 1990; Maynard, 2003; Rantitsch e. a., 2003; Дубинин, 2006). Появление положительной цериевой аномалии обусловлено тем, что катионы Ce^{4+} сорбируются оксидами Fe^{3+} , Mn^{3+} и Mn^{4+} быстрее, чем катионы остальных (трехвалентных) лантаноидов. Чем дальше оксидные минералы находятся в контакте с морской водой, тем больше церия они накапливают. Максимальная величина цериевой аномалии и одновременно высокие содержания всех РЗЭ типичны для гидrogenных марганцевых корок и конкреций, время контакта которых с морской водой достигает миллионов лет (см. рис. 20, кривая 7). Напротив, отрицательная цериевая аномалия есть индикатор гидротермальных железомарганцевых корок и металлоносных осадков (Дубинин, 2006, и др.) Они образуются относительно быстро за счет аккумуляции взвести тонкодисперсных частиц, зарождающихся в ходе разгрузки гидротермального раствора. При скоротечном контакте с окисленной океанической водой оксиды марганца наследуют свойственный ей состав РЗЭ, главная черта которого – дефицит РЗЭ.

Наличие положительной цериевой аномалии в карбонатных марганцевых рудах Парнокского месторождения может указывать на то, что здесь, как и в современных морских бассейнах, марганец изначально накапливался в оксидной форме. Седиментация тонкодисперсных марганцевых минералов происходила относительно медленно и вне областей прямого влияния гидротермальной деятельности: на большом удалении от гидротермального источника и/или в периоды затухания его активности. При дальнейшем диагенезе и более глубоких преобразованиях осадка оксиды марганца в основной своей массе были замещены карбонатами и силикатами. Возможно, эти процессы сопровождались перераспределением РЗЭ. Однако, судя по петрографическим данным, состав марганцевых руд унаследовал главные черты состава исходного осадка. Поэтому полагаем, что и общий характер спектра РЗЭ сохранился без существенных изменений и адекватно отражает соотношения лантаноидов в первичных отложениях.

Не исключая этот вариант интерпретации спектра РЗЭ, тем не менее отметим, что величина Ce/Ce^* и общий уровень накопления лантаноидов в парнокских рудах в 10 раз и более ниже, чем в типичных гидrogenных Fe–Mn корках и конкрециях. Следовательно, большой вклад процессов сорбции в состав РЗЭ в рудах Парнокского месторождения маловероятен. Отсюда возникает еще один вариант интерпретации положительной цериевой аномалии в карбонатных марганцевых рудах.

Второй вариант. Соотношение РЗЭ в парнокских рудах может быть обусловлено не столько медленной скоростью накопления и/или захоронения марганцевых минералов, сколько спецификой состава рудогенерирующей морской воды. Положительная цериевая аномалия и одновременно обогащение марганцем типичны для вод замкнутых стагнированных бассейнов (Дубинин, 2006). Такие бассейны характеризуются стратифицированным строением водной толщи: в верхнем, содержащем растворенный кислород, слое господствуют окислительные условия, а в нижнем, лишенном свободного кислорода, – восстановительные. Процессы, происходящие в верхнем слое, аналогичны тем, что реализуются в открытом океане. Образующаяся здесь тонкодисперсная взвесь оксидов Mn^{3+} и Mn^{4+} сорбирует РЗЭ из морской воды, причем скорость сорбции Ce^{4+} выше, чем остальных лантаноидов. За счет этого взвесь оксидов приобретает положительную цериевую аномалию, а морская вода – отрицательную. Постепенно оседая, оксиды марганца попадают в нижний, анаэробный, слой, где растворяются и возвращают обратно в морскую воду сорбированные ими элементы. В результате в бескислородных водах наблюдается превышение концентрации церия относительно других РЗЭ, т. е. положительная цериевая аномалия. Разгрузка таких вод при их попадании в окислительные условия приводит к осаждению оксидов марганца, которые могут наследовать спектр РЗЭ исходных бескислородных вод. Если этот сценарий справедлив, то положительная цериевая аномалия может проявляться даже при относительно скоротечном образовании марганцевоносных отложений. Таким образом, относительно невысокие концентрации РЗЭ при одновременном наличии в их спектре положительной цериевой аномалии могут служить геохимическим индикатором, указывающим на изначальное накопление растворенного марганца в анаэробных условиях. Но сам источник марганца остается неизвестным, им могут быть гидротермальные растворы (разной природы), речной сток, процессы диагенеза и др.

Близкие к полученным нами спектры РЗЭ установлены в марганцевых рудах других месторождений (рис. 22), локализованных среди кремнисто-карбонатных толщ, в том числе и обогащенных органическим веществом (Gutzmer, Beukes, 1998; Rantitsch e. a., 2003; Munteanu e. a., 2004). Предполагается, что большинство из этих объектов образуется без непосредственного участия гидротермаль-

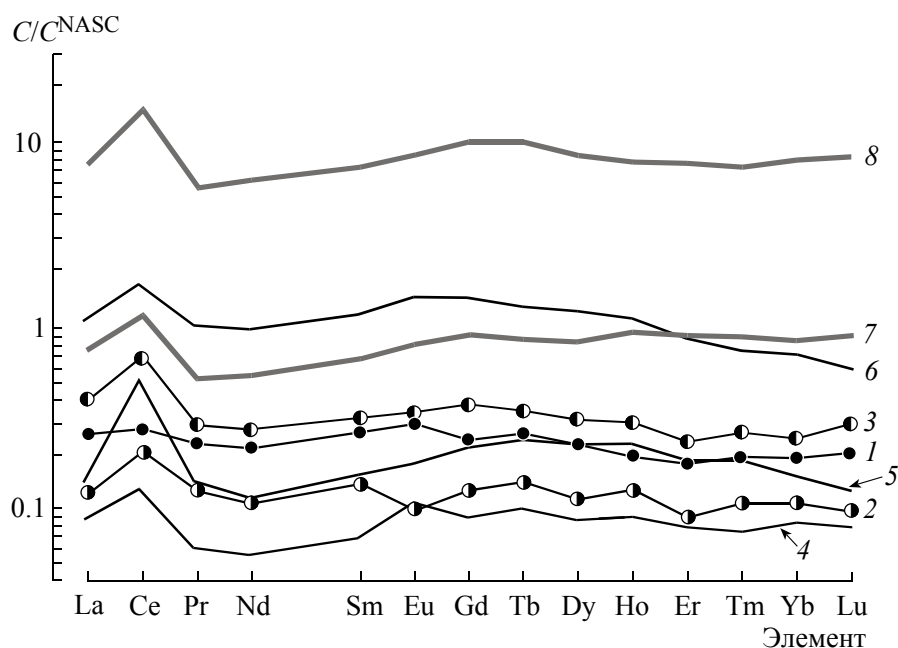


Рис. 22. Нормированные на сланец NASC концентрации РЗЭ в марганцевых рудах, локализованных в осадочных толщах в отрыве от вулканогенных структур (1–6), стагнированных водах бассейна Торо (7) и гидрогенных железомарганцевых корках Тихого океана (8)
 1–6 – марганцевые руды месторождений: 1–3 – Парнокского (1 и 2 – соответственно карбонатно-силикатные и карбонатные западной зоны, 3 – карбонатные восточной зоны), 4 – Оита, Восточные Карпаты, Румыния (Munteanu e. a., 2004), 5 – месторождения группы Пенганга, Индия (Gurzmer, Beukes, 1998), 6 – месторождения Восточных Альп, Австрия (Rastitsch e. a., 2003); 7 – средний состав гидрогенных железомарганцевых корок Тихого океана; 8 – состав ($n \times 10^6$) РЗЭ, растворенных в анаэробных водах бассейна Тиро, Средиземное море. Данные по образцам 7 и 8 заимствованы из работы А. В. Дубинина (2006).

ных растворов, за счет поставки марганца в зону седиментации глубинными анаэробными водами. В целом же сочетание низких содержаний РЗЭ с $Ce/Ce^* > 1$ – характерный геохимический признак марганцевоносных отложений черносланцевых толщ.

В марганцевых рудах Парнокского месторождения значение Ce/Ce^* отрицательно коррелирует с содержаниями Si и элементов-индикаторов литогенного вещества Ti, Al, Hf, Nb, Ta, Th, Y и Zr. Эта закономерность хорошо проявлена для руд западной зоны месторождения. Здесь при переходе от карбонатных к карбонатно-силикатным рудам в результате разбавления марганцевоносного осадка терригенными и кремнистыми материалами увеличивается общая концентрация РЗЭ, но величина цериевой аномалии заметно снижается (см. табл. 20).

Карбонатные руды восточной зоны месторождения по сравнению с аналогичными породами западной зоны обладают более высокими концентрациями РЗЭ. Причем содержания РЗЭ здесь достаточно велики даже при низком количестве в рудах литогенного вещества (см. рис. 20 и 21). Вероятнее всего, в данном случае РЗЭ поступали в осадок главным образом путем сорбции из морской воды, а седиментация (и/или захоронение) рудоносных отложений происходила с меньшей, чем на других участках месторождения, скоростью. Не исключено также, что период стагнации «материнских» вод был более продолжительным и соответственно концентрации марганца и РЗЭ в них были выше, чем для марганцевоносных вод, сформировавших западную зону месторождения.

Гипергенные руды

Химические составы гипергенных руд приведены в приложениях 10 и 11. Средний медианный состав (для $n = 11$) окисленных марганцевых руд следующий:

Главные петрогенные элементы (в масс.%): SiO_2 – 12.51, TiO_2 – 0.09, Al_2O_3 – 1.74, $Fe_2O_3^{общ}$ – 4.24, $MnO^{общ}$ – 62.36, MgO – 0.65, CaO – 3.08, Na_2O – 0.05, K_2O – 0.58, P_2O_5 – 0.19.

Микроэлементы (в г/т): As – 19.6, Ba – 172, Co – 4.24, Cr – 31.3, Cs – 3.61, Cu – 15.8, Ga – 7.90, Ge – 0.94, Hf – 0.29, Mo – 7.34, Nb – 0.94, Ni – 51.8, Pb – 28.0, Rb – 12.6, Sb – 2.52, Sn – 1.40, Sr – 695, Th – 0.31, V – 33.0, U – 1.94, W – 2.25, Y – 5.76, Zn – 332, Zr – 10.6.

Редкоземельные элементы (в г/т): La – 6.38, Ce – 20.1, Pr – 1.29, Nd – 5.57, Sm – 1.16, Eu – 0.24, Gd – 1.08, Tb – 0.19, Dy – 0.97, Ho – 0.19, Er – 0.48, Tm – 0.07, Yb – 0.49, Lu – 0.07.

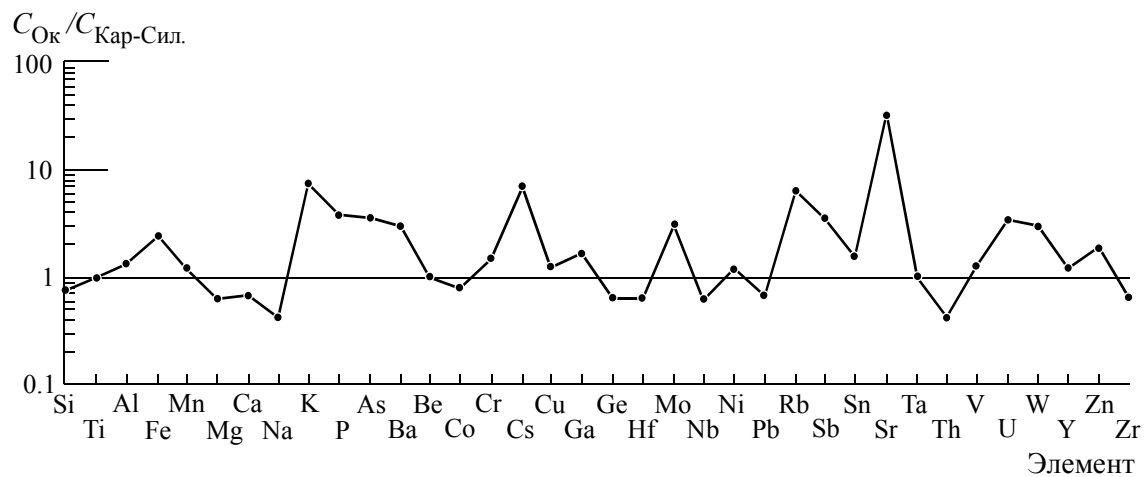


Рис. 23. Сопоставление средних концентраций элементов в окисных гипергенных рудах и в исходных карбонатных и карбонатно-силикатных рудах

По сравнению с исходными карбонатными и карбонатно-силикатными марганцевыми рудами гипергенные новообразования обогащены K, Cs, Rb и Sr, а также в меньшей степени – P, As, Ba, Mo, Sb, U и W (рис. 23).

Глава 5 ГЕНЕЗИС РУДОНОСНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

Все исследователи Парнокского месторождения (Шишкин, Герасимов, 1995; Юдович и др., 1998; Герасимов и др., 1999; Герасимов, 2000; Зыкин, 2004а, 2004б; Брусницын, 2013а; Брусницын и др., 2014) отмечали, что становление этого объекта протекало в течение длительного интервала времени, охватывавшего несколько последовательно протекавших геологических процессов¹. Прежде всего железные и марганцевые руды являются нормальными членами осадочного разреза и образуются сингенетично с вмещающими их терригенно-карбонатными отложениями. Об этом свидетельствуют линзовидная и пластовая формы рудных тел, их согласное залегание в углеродистых сланцах и известняках, частое переслаивание железных и марганцевых руд с вмещающими породами, наличие в рудах типичных седиментогенно-диагенетических текстур: линзовидно-слоистых, конкреционных, стилолитовых и др. Вместе с тем в минеральном составе руд четко отражены постседиментационные процессы: кристаллизация диагенетического родохрозита и метаморфогенных силикатов марганца (родонита, тефроита, спессартина и др.). С механическими деформациями залежей связано присутствие в рудах пльчатых, брекчиевидных, прожилково-сетчатых и тому подобных текстур. Наконец, в приповерхностных горизонтах месторождения формируются участки площадной и линейной зон окисления, сложенные преимущественно оксидами трех-, четырехвалентного марганца.

Таким образом, с учетом геологической истории региона в формировании месторождения можно выделить следующие крупные продолжительные этапы: 1) накопление рудного вещества; 2) захоронение и региональный метаморфизм продуктивной толщи, сопровождавшийся ее механическими деформациями; 3) денудация и гипергенные изменения рудных залежей. Возраст первого этапа оценивается по-разному: либо средний ордовик (Шишкин, Герасимов, 1995), либо средний девон (Зыкин, 2004а). Пик второго этапа приходится на позднепалеозойскую–раннемезозойскую эпоху складчатых деформаций. Третий этап протекал в мезозое–кайнозое.

Гипергенные руды на месторождении развиты ограничено, основной объем продуктивных отложений сложен слабо метаморфизованными осадочными породами. Охарактеризуем условия их накопления и преобразования.

Накопление железо- и марганцевоносных отложений

Обобщение и генетическая интерпретация геологических данных

Геологическая обстановка седиментации рудоносных отложений. Она реконструируется по литологии вмещающей толщи. Несмотря на очевидные метаморфогенные преобразования, особенно явно выраженные в глинистых прослоях, рудовмещающие породы в целом сохранили осадочный облик. Сланцы и известняки представляют собой тонкозернистые и тонкослоистые породы; они не содержат реликтов бентосной и другой фауны, обогащены рассеянным органическим веществом, для углеродистых разновидностей типична обильная пиритовая вкрапленность. Подобные отложения накапливаются на удалении от крупных участков суши (источника грубообломочного материала), при спокойном гидродинамическом режиме и периодически возникающих аноксических обстановках, сопровождающихся сероводородным заражением иловых и придонных вод.

Перечисленные условия обычно реализуются в пределах относительно замкнутых впадин морского дна. При ослаблении циркуляции водных масс, в придонных частях впадин за счет разложения органического вещества создается бескислородная, но обогащенная сероводородом и углекислотой среда. Она чрезвычайно благоприятна для захоронения в осадке дополнительно поступившего биогенного материала и, следовательно, для формирования углеродистых черносланцевых отложений.

¹ Крайне экстравагантную и лишённую серьезной аргументации точку зрения В. И. Силаева (Силаев, Ширяева, 1997; Силаев, 2008, и др.) о происхождении всех типов руд месторождения (включая карбонатно-силикатные, сложенные родохрозитом, родонитом, тефроитом и спессартином, а также мономинеральные магнетитовые) за счет гипергенного латеритно-инфильтрационного (в коре выветривания) изменения безрудных карбонатных толщ мы не принимаем во внимание. Критике этих взглядов посвящен специальный раздел в монографии Я. Э. Юдовича с соавторами (1998).

Современными примерами таких бассейнов служат впадины Черного, Балтийского, Красного морей, залива Кариакто в Карибском море, фиорды Норвегии и др. (Холодов, 2002, 2006). Подчеркнем, что для накопления тонкозернистых углеродистых осадков принципиально важно отсутствие вертикального перемешивания воды в объеме впадины. В то же время абсолютная глубина водоема не имеет существенного значения. Так, для котловин Черного и Красного морей она превышает 2100 м, а для Готландской впадины в Балтийском море составляет всего 248 м. В данном контексте существующие споры о глубине формирования рудоносных отложений Парнокского месторождения (Герасимов, 2000; Зыкин, 2004а) теряют смысл. Они могли накапливаться как в глубоководных частях крупного океанического бассейна, так и во впадинах мелководного шельфа эпиконтинентального моря.

Породы Парнокского месторождения различаются по содержанию органического вещества. Последнее сконцентрировано преимущественно в составе кварц-мусковитовых (кремнисто-глинистых) слоев, пластов, пачек и т. п., появление которых в разрезе маркирует периоды наиболее полной стагнации. Максимально длительный интервал времени такая обстановка существовала при накоплении отложений харотской свиты, практически полностью представленной углеродистыми кремнисто-глинистыми сланцами. По сравнению с ними породы рудоносной парнокской толщи обогащены карбонатным материалом. Концентрации же углеродистого органического вещества в карбонатных слоях, пластах и т. п. заметно ниже, чем в среднем по разрезу. Следовательно, либо осаждение карбонатов происходило быстрее накопления фонового биогенного и терригенного веществ, что приводило к разубоживанию органического вещества осадка, либо карбонатные илы образовывались в периоды развития кислородной обстановки, либо оба эти варианта реализовались совместно.

Если не учитывать повышенные содержания карбоната кальция и органического углерода, то по соотношениям главных, рассеянных и редкоземельных элементов (РЗЭ) углеродистые глинисто-кремнисто-известковистые сланцы основного объема рудоносной толщи («фоновые осадки») сопоставимы с «нормальными» пелагическими осадками. В то же время пелитоморфные известняки, непосредственно вмещающие пласты железных и марганцевых руд, по ключевым параметрам близки к металлоносным осадкам. Соглашаясь с предыдущими исследователями (Шишкин, Герасимов, 1995; Герасимов, 2000), мы полагаем, что известняки, скорее всего, имеют хемогенную природу. Наряду с отсутствием каких-либо реликтов фауны об этом свидетельствуют однородное и чрезвычайно тонкозернистое строение карбонатного субстрата, невысокие количества в нем глинистого материала и соответственно низкие концентрации Al, Ti, Hf, Nb, Th и Zr, избыточные (относительно литогенного вещества) содержания типичных хемогенных (возможно, гидротермальных) элементов Mn, As, Ba, Pb, Sb, Sn, Sr, W и Zn. По-видимому, необходимый для образования хемогенного карбоната кальций привносился в глубоководный бассейн гидротермальными растворами. Реагируя с растворенной в морской воде углекислотой, он давал начало карбонатным осадкам. Изотопный состав углерода из карбонатов рудовмещающих известняков согласуется с такой моделью (Брусницын и др., 2014).

Источники рудного вещества и механизмы его накопления. Вопрос о способе поступления железа и марганца в область рудоотложения вызывает дискуссию. Существуют две альтернативные точки зрения. Согласно наиболее ранней гипотезе (Шишкин, Герасимов, 1995; Герасимов, 2000), железо, марганец и сопутствующие им элементы выносились на поверхность морского дна гидротермальными растворами. Главным аргументом в пользу данной модели служит принципиальное сходство строения продуктивных отложений Парнокского месторождения и современных рудоносных илов глубоководных впадин Красного моря, гидротермально-осадочная природа которых не вызывает сомнений. Кроме того, в парнокских рудах отмечались повышенные концентрации Zn, Pb, Ba, Cu, Cd, Co, Ge и Ag, что также характерно для металлоносных осадков.

Однако отличительной чертой типовых гидротермально-осадочных месторождений марганца являются их тесная связь с тектонически и магматически активными структурами, а также приуроченность к толщам с высоким содержанием вулканогенно-осадочного материала (прослоев вулканокластиков, горизонтов яшм и т. п.). Парнокское месторождение приурочено к структурам пассивной континентальной окраины, продукты интрузивного магматизма здесь проявлены ограничено, а вулканогенные образования отсутствуют полностью. Развитие гидротермальных процессов в таких толщах не очевидно. Учитывая это, была предложена вторая, собственно осадочная, модель генезиса Парнокского месторождения (Зыкин, 2004а, 2004б). В соответствии с ней железо и марганец привносились в мелководный морской бассейн речными стоками из коры выветривания пород близкорасположенного континента.

Гидротермально-осадочная модель, на наш взгляд, более обоснована, она подтверждается особенностями строения и состава рудоносных отложений.

Строение рудоносной толщи. Рудоносная толща западной зоны месторождения образована переслаивающимися глинисто-кремнисто-известковистыми сланцами, известняками, железными (магнетитовыми) и марганцевыми (главным образом карбонатными и карбонатно-силикатными) рудами.

Причем пласты железных и марганцевых руд четко индивидуализированы. Тесная ассоциация и одновременно хорошо выраженная дифференциация железомарганцевых отложений является одним из наиболее типичных (диагностических) признаков объектов гидротермально-осадочного генезиса (Bonatti e. a., 1976; Fleet, Robertson, 1980; Crerar e. a., 1982; Соколова, 1982; Рой, 1986; Mosier, Page, 1988; Старикова и др., 2004; Брусницын, Жуков, 2010; Brusnitsyn, Zhukov, 2012; Брусницын, 2013б). Парагенезис железных и марганцевых отложений установлен для многих гидротермальных систем современного океана, причем максимально отчетливо он выражен на участках разгрузки низкотемпературных растворов (Honnorez e. a., 1983; Горшков и др., 1992; Bogdanov e. a., 1997; Старикова, 2005; Богданов и др., 2008). Железо и марганец здесь поступают в составе гидротерм. Сепарация же металлов обусловлена изменением Eh–pH параметров среды по мере смешения гидротермального раствора морской водой. Фундаментальные физико-химические аспекты этого процесса хорошо изучены (Krauskopf, 1957; Гаррелс, Крайст, 1968; Hem, 1972; Мейнард, 1985; Рой, 1986; Maynard, 2003): при прочих равных железо осаждается в более кислой среде, а марганец – в более щелочной (рис. 24). Соответственно железистые осадки накапливаются вблизи выходов гидротермальных растворов ($pH \leq 7$) на поверхность морского дна, а марганец на некотором удалении, где раствор максимально разбавлен морской водой ($pH \geq 7$). Как правило, смешение гидротермального раствора с морской водой осуществляется относительно быстро и на ограниченной территории. Отсюда и закономерное сосуществование железистых и марганцевых отложений. Причем, поскольку кларк железа примерно в 50 раз выше кларка марганца, то железистые отложения обычно преобладают по объему над марганцевыми. В зависимости от комбинации геологических факторов (импульсивности поступления гидротерм, состава растворов, силы придонных течений, наличия седиментационных ловушек и т. п.) степень разделения металлов и морфология рудоносных залежей могут быть разными. Однако сочетание железистых и марганцевых осадков остается устойчивым.

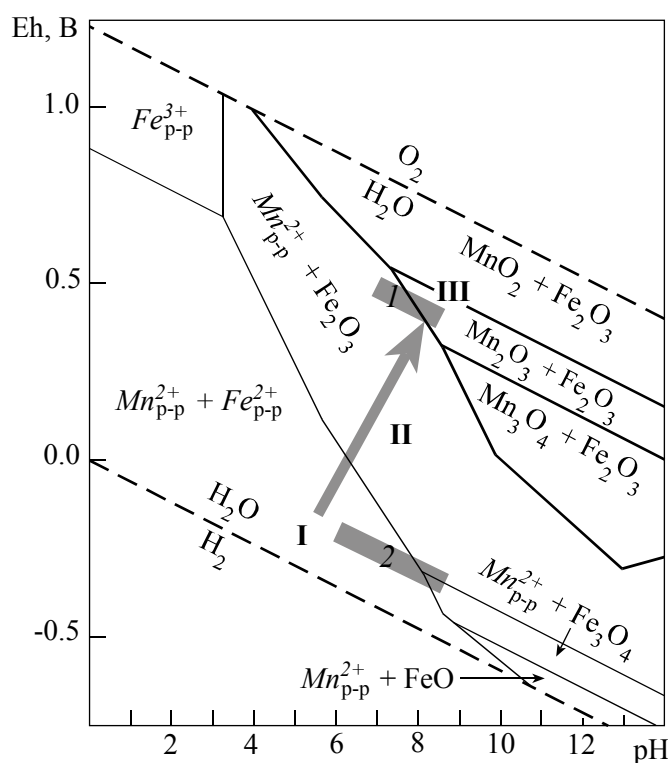


Рис. 24. Eh–pH диаграмма устойчивости соединений железа и марганца

Диаграмма построена Е. Н. Перовой с использованием программы GWB, включающей встроенную базу термодинамических данных thermo.dat. Параметры диаграммы: $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 1 \text{ бар}$, активности металлов и уголекислоты приняты как 10^{-6} . Светлым шрифтом показаны твердые фазы, курсивом – компоненты раствора, жирными линиями – границы полей стабильности растворенных частиц и твердых фаз марганца, тонкими – железа. Минералы: MnO_2 – пиролюзит, Mn_2O_3 – биксбиит, Mn_3O_4 – гаусманнит, $MnCO_3$ – родохрозит, Fe_2O_3 – гематит, Fe_3O_4 – магнетит, FeO – вюстит. Стрелкой показаны направления изменения параметров гидротермальных растворов при поступлении его в морской бассейн. Римскими цифрами отмечены поля: I – где железо и марганец находятся в растворенном состоянии, II – железо переходит в твердую фазу, а марганец сохраняется в растворе, III – марганец также переходит в твердую фазу. Хорошо виден механизм разделения железа и марганца: при увеличении Eh и/или pH среды первым переходит из раствора в твердое состояние железо, вторым – марганец. Серыми линиями показаны интервалы параметров природных вод (Гаррелс, Крайст, 1968): 1 – открытого океана, 2 – анаэробных бассейнов.

Для собственно осадочных месторождений, сформировавшихся без видимого участия гидротермальных растворов, сосуществование контрастных по содержанию марганца и железа отложений не характерно (Рой, 1986; Force, Cannon, 1988; Delian Fan e. a., 1992; Okita, 1992; Варенцов и др., 1997; Gutzmer, Beukes, 1998; Столяров и др., 1998, 2009). Физико-химические и геологические условия осадочного цикла таковы, что области накопления железа и марганца разобщены в пространстве. В результате на марганцевых месторождениях железная минерализация обычно представлена рассеянной во вмещающих породах и рудах вкрапленностью силикатных, сульфидных или оксидных фаз. Кроме того, железо может замещать марганец в составе оксидов и карбонатов. На Парнокском месторождении такой тип разреза установлен на участках восточной зоны.

Насколько нам известно, по литологии и строению разреза западная зона Парнокского месторождения не имеет полных аналогов. На этом основании его первооткрыватели даже предлагали выделить особый «парнокский тип» железомарганцевых месторождений (Шишкин, Герасимов, 1995). Вместе с тем по таким параметрам как приуроченность к депрессионным структурам, терригенно-карбонатный характер продуктивного разреза, ассоциация хорошо дифференцированных железистых и марганцевых отложений Парнокское месторождение родственно объектам Атасуйского типа в Центральном Казахстане (Рожнов, 1982; Варенцов и др., 1993), а также современным рудоносным илам глубоководных впадин Красного моря, прежде всего впадины Тетис (Бутузова, 1998). В последних двух случаях гидротермально-осадочное происхождение железомарганцевых отложений сейчас не вызывает сомнений. Но в отличие от этих примеров в районе Парнокского месторождения отсутствуют продукты вулканизма, синхронные с накоплением железа и марганца.

Состав рудоносных отложений. В генетическом плане интересны также индивидуальные особенности железных и марганцевых руд. Железные руды, как правило, имеют однородное массивное строение без признаков ритмичной слоистости. Для них типичны самые низкие для изученного месторождения концентрации элементов-индикаторов литогенного (Al, Ti, Hf, Nb, Th, Zr и др.) и карбонатного (Ca) материалов. Напротив, набор избыточных рудных микроэлементов (As, Ge, Ni, Pb, Sb, Zn и др.) значителен и уровень превышения их концентраций относительно литогенного материала максимально высок. В спектре РЗЭ проявляется положительная европиевая аномалия. В совокупности эти факты указывают на формирование железистых отложений непосредственно в зоне просачивания гидротермальных растворов на морское дно. Рудные илы образовывались с большой скоростью, многократно превышающей скорость фоновой седиментации, и в спокойной гидродинамической обстановке, препятствующей перемешиванию рудоносного ила с окружающими осадками. Другие варианты – формирование железистых отложений либо с медленной скоростью, либо на удалении от гидротермального источника, либо за счет поступления железа в составе речных стоков (как это предполагал Н. Н. Зыкин (2004a)) – практически исключены. Во всех этих случаях рудоносные илы неизбежно разбавлялись бы тем или иным количеством фоновых осадков и имели более сложный состав.

Для железных руд типичны высокие значения отношения Si/Al, существенно превышающие эту величину в «нормальных» осадочных породах. Скорее всего, избыточные количества кремния привносились в зону рудоотложения в составе гидротермальных растворов. Железо-кремнистые породы характерны для многих гидротермально-осадочных месторождений марганца (Рожнов, 1982; Crerar e. a., 1982; Рой, 1986; Варенцов и др., 1993; Брусницын, Жуков, 2010; Brusnitsyn, Zhukov, 2012; Брусницын, 2013б). Но в подавляющем большинстве случаев такие породы имеют гематит-кварцевый, а не магнетитовый (\pm силикаты) состав. Кроме того, содержания кремния в них, как правило, в несколько раз выше, чем в рудах Парнокского месторождения.

Таким образом, гидротермально-осадочная природа железистых отложений не вызывает сомнений. В то же время для марганцевых пород этот вывод не очевиден. Взятые сами по себе, в отрыве от другой геологической информации, марганцевые руды Парнокского месторождения не несут прямых, однозначно трактуемых, признаков участия гидротермальных растворов в их образовании. В данном случае только тесная ассоциация марганцевых и железных руд свидетельствует о гидротермальном растворе как едином источнике обоих рудных элементов. Но способы накопления железо- и марганецсодержащих илов были неодинаковыми.

Марганцевые руды – это преимущественно слоистые, линзовидно-полосчатые породы с тонким ритмичным чередованием агрегатов разных минерального и химического составов. В рудах нередко прослой вмещающих известняков. В составе руд наблюдаются широкие вариации содержаний хемогенного (As, Ge, Ni, Pb, Sb, Zn и др.), литогенного (Al, Ti, Hf, Nb, Th, Zr и др.) и карбонатного (Ca) материалов, присутствует примесь углеродистого органического вещества. В целом от «нормальных» осадочных пород руды отличаются прежде всего резким избытком марганца и в меньшей мере других хемогенных микроэлементов. Очевидно, что накопление марганцевоносных отложений происходило импульсивно и с различной скоростью, в том числе и достаточно низкой, сопоставимой со скоростью

фоновой седиментации. В результате формировались слоистые осадки, в которых рудное вещество частично разбавляется материалом вмещающих пород. Такие процессы могли реализовываться 1) либо на некотором удалении от гидротермального источника; 2) либо в периоды ослабления или даже полного прекращения гидротермальной деятельности. Принимая во внимание тесную ассоциацию марганцевых и железных руд, первый вариант кажется маловероятным. Скорее всего, седиментация марганцевоносных илов происходит в моменты затухания гидротермальных процессов.

По всей видимости, переход марганца из растворенного состояния в твердое с последующим накоплением рудных минералов в осадке осуществлялся не в результате смешения гидротерм с морской водой, а более сложным путем. Для марганцевых пород типичных гидротермально-осадочных месторождений характерны низкие концентрации РЗЭ и наличие в их спектре отрицательной цериевой аномалии. В рудах же Парнокского месторождения, напротив, установлена положительная цериевая аномалия. Такая аномалия свойственна марганцевым отложениям черносланцевых толщ. Она указывает на формирование рудной минерализации за счет анаэробных вод замкнутого водоема, концентрирующих растворенный марганец. Отсюда вытекает «двухступенчатая» модель рудогенеза. Сначала привнесенный гидротермами марганец накапливался в стагнированных водах замкнутого бассейна в растворенном виде. Затем при смене восстановительных условий на окислительные образовывались тонкодисперсные частицы оксидов марганца, которые, постепенно оседая, давали начало рудным илам. Этот сценарий хорошо согласуется со всеми полученными данными.

Рудные залежи западной и восточной зон месторождения различаются по строению и составу. В восточной зоне отсутствуют тела магнетитовых руд. Железная минерализация здесь не приводит к появлению сколько-нибудь крупных скоплений, а представлена главным образом вкрапленностью пирита в марганцевых рудах и вмещающих породах. Только на участке Восточный-4 установлены повышенные, сопоставимые с марганцем, содержания железа, концентрирующегося в карбонатах промежуточного сидерит-родохрозитового состава. Содержания Со и РЗЭ в марганцевых рудах восточной зоны почти на порядок ниже, чем в рудах западной зоны. Как известно, уровень накопления этих элементов обратно пропорционален скоростям седиментации и/или захоронения рудного осадка (времени контакта минералов Fe и Mn с морской водой). Следовательно, марганцевоносные отложения восточной зоны месторождения образовывались существенно медленней, чем западной. Все эти факты могут интерпретироваться по-разному. С учетом геологических наблюдений разумно предположить, что западные участки сформировались вблизи гидротермальных источников, а восточные – на значительном удалении. Во втором случае время соприкосновения тонкодисперсных частиц марганцевых минералов с морской водой должно быть значительно более продолжительным. Не исключено также, что руды восточной зоны представляют собственно осадочные образования, напрямую не связанные с гидротермальными процессами. Однако для наиболее крупных участков, расположенных в западной зоне месторождения, такой альтернативы нет – они имеют гидротермально-осадочное происхождение.

В целом совокупность полученных данных, по нашему мнению, подтверждает предположение о гидротермально-осадочном происхождении Парнокского месторождения. Своеобразие генезиса данного объекта заключается, как минимум, в двух особенностях. Во-первых, в развитии гидротермальной системы в пределах осадочного бассейна вне явной связи с какими-либо магматическими процессами. Во-вторых, в реализации рудогенеза в обстановке периодически возникающей стагнации придонных вод, на фоне формирования осадочных толщ, содержащих рассеянное органическое вещество (черносланцевых отложений).

Модель формирования рудоносных отложений

Модели образования железомарганцевых и марганцевых отложений в черносланцевых толщах развиваются многими исследователями (Сапожников, 1967, 1984; Гурвич, 1980; Блажчишин, 1982, 1986; Гурвич и др., 1982; Емельянов, 1982, 2011; Мейнард, 1985; Юдович, Кетрис, 1988, 2014; Платонов и др., 1992; Столяров, 1993, 1996; Варенцов и др., 1997; Столяров и др., 1998, 2009; Холодов, 2002, 2006; Недумов, 2006; Розанов, Волков, 2009; Холодов, Недумов, 2011; Frakes, Bolton, 1984, 1992; Force, Cannon, 1988; Delian Fan e. a., 1992; Polgari, 1993a, 1993b, Urban e. a., 1995; Calvert, Pedersen, 1996; Huckriede, Meischner, 1996; Gutzmer, Beukes, 1998; Tiebing e. a., 1999; Burke, Kemp, 2002; Maunard, 2003; Munteanu e. a., 2004). Практически все они базируются на результатах изучения условий мобилизации и отложения марганца в современных акваториях с постоянными или периодически возникающими анаэробными обстановками (Черное, Балтийское моря, Мексиканский залив, фиорды Скандинавии и др.). С теми или иными оговорками эти условия воспроизводятся и для древних месторождений.

Основополагающим во всех вариантах моделей является существование относительно замкнутого

морского бассейна (или хотя бы его участка – впадины-ловушки), придонные воды которого в силу биохимических процессов лишены свободного кислорода, но, как правило, заражены сероводородом. Господствующие здесь восстановительные условия чрезвычайно благоприятны, с одной стороны, для образования углеродистых осадков, а с другой, – для накопления растворенного марганца. Причем марганец может поступать в такие бассейны разными способами: привноситься гидротермальными растворами (любой природы) или речным стоком, выщелачиваться из морских осадков в ходе диагенеза или гальмиролиза. Важно, что в анаэробных условиях придонные воды накапливают растворенный марганец, и его количества со временем возрастают. В стагнированных водах осуществляется разделение марганца и железа. Последнее, благодаря худшей растворимости, переходит в осадок (в виде оксидов, сульфидов и др.) и рассеивается в фоновых отложениях на большой территории, не создавая крупных скоплений. В случае прерывания режима стагнации образуется геохимический редокс-барьер, на котором растворенный марганец переходит в твердое состояние в форме тонкодисперсных оксидов Mn^{3+} и/или Mn^{4+} , и при благоприятных обстоятельствах аккумулируются рудоносные илы. Смена восстановительных условий на окислительные неизбежно происходит по нескольким причинам, например из-за изменения уровня океана, «разгерметизации» впадины-ловушки и проникновения в нее кислородсодержащих вод соседних морей и др. Все эти явления могут неоднократно повторяться, и реальный рудогенез протекает значительно сложнее, чем рассмотренный «одноактный» сценарий. В зависимости от геологической ситуации марганцевые осадки накапливаются либо внутри самой впадины-ловушки, либо за ее пределами. Масштабы образующихся залежей и их литология контролируются множеством факторов, в частности размером стагнированного бассейна, продолжительностью его существования, интенсивностью поступления марганца, режимом фоновой седиментации, направлениями и силой морских течений, рельефом дна и т. п. Отметим также, что некоторые исследователи (Емельянов, 1982; Блажчишин, 1986; Mucke e. a., 1999; Столяров и др. 2009) допускают образование карбонатов марганца непосредственно в стагнированной зоне, если концентрации Mn^{2+} и CO_3^{2-} превысят произведение растворимости. Однако, согласно современным океанографическим наблюдениям (Calvert, Pedersen, 1996), такой процесс не реализуется в природе из-за недостаточно высоких содержаний растворенного марганца и/или уголекислоты даже в анаэробных водах. Седиментация марганца происходит в окислительных условиях в оксидной форме.

Таким образом, по современным представлениям стагнированные бассейны, накапливающие углеродистые осадки, одновременно являются и промежуточными коллекторами марганца. При осаждении растворенного в застойных водах металла образуются стратиформные тела марганцевых руд. Эта модель адекватно воспроизводит условия накопления марганца в осадочных толщах, лишенных продуктов вулканизма и не носящих признаков гидротермальных процессов, в том числе не содержащих залежей железистых или железо-кремнистых отложений. Более того, в рассмотренной выше схеме первичный источник марганца не имеет принципиального значения, и чаще всего он остается гипотетическим. На Парнокском месторождении такой генезис может быть у рудных скоплений восточной зоны. Но образование продуктивных отложений западной зоны происходит при явном участии гидротермальных процессов (Брусницын, 2013а). Механизм формирования рудных залежей в данном случае представляется следующим (рис. 25).

Гидротермальные растворы просачивались в относительно замкнутую впадину морского бассейна, в которой периодически возникала стагнированная обстановка, способствовавшая накоплению углеродистых илов – протолитов для черных сланцев. Растворы выносили на поверхность дна железо, марганец, кремний, кальций и ряд микроэлементов. Здесь в результате изменения Eh–pH параметров происходили дифференциация и осаждение рудного вещества. При господстве аэробных условий железо накапливается вблизи гидротермального источника, а марганец – на некотором расстоянии от него, где растворы максимально разбавлены морской водой. В периоды развития анаэробной обстановки величины Eh–pH придонных вод способствовали осаждению железа, но марганец удерживали в растворенном виде (см. рис. 24). Чем продолжительней сохранялся застойный период, тем большие количества марганца аккумулировались в водной толще. При смене режима стагнации и обогащения придонных вод кислородом происходили окисление сконцентрированного в них марганца и перевод его в твердое состояние. Постепенно скапливаясь на дне впадины, тонкодисперсные минералы марганца формировали рудоносные осадки, в той или иной степени разбавленные веществом фоновых отложений.

Не исключено, что режим стагнации в какой-то мере создавался (или как минимум усиливался) в результате гидротермальной деятельности. Во-первых, растворы могли выносить сероводород, уголекислоту, метан и другие газы. Во-вторых, кислород морской воды расходовался на окисление привнесенного гидротермами двухвалентного железа. Таким образом, пики анаэробного режима были синхронизированы с периодами усиления гидротермальных процессов. В результате взаимодействия

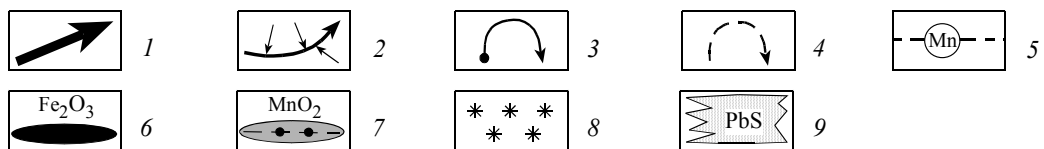
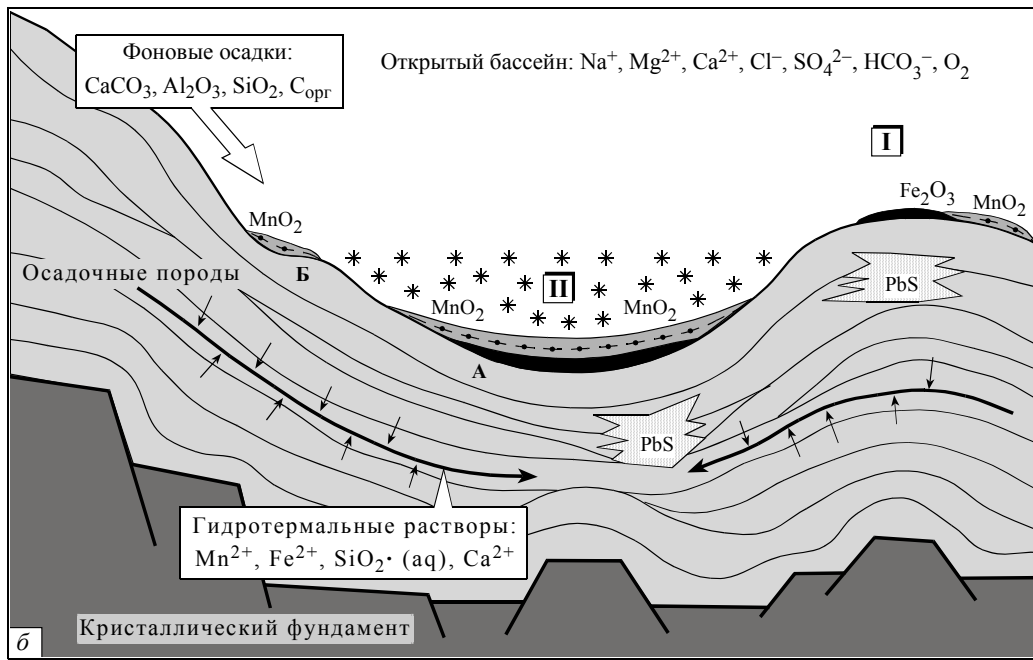
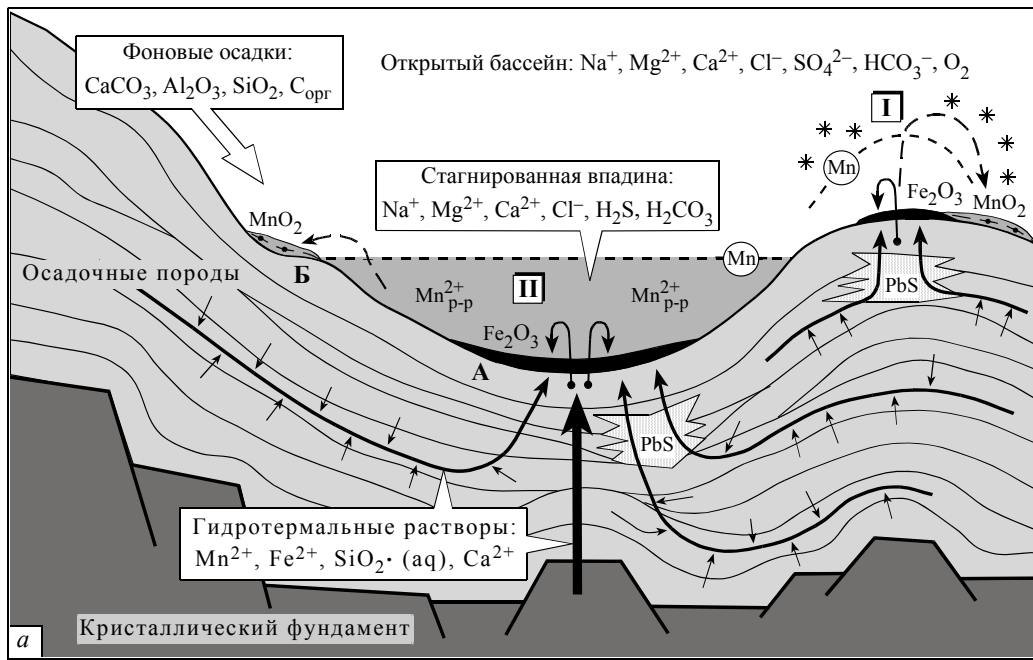


Рис. 25. Принципиальная схема формирования рудоносных отложений Парнокского месторождения в фазе активной (а) и прекратившейся (б) гидротермальной деятельности

1, 2 – потоки гидротермальных растворов, генерируемых: 1 – в породах кристаллического фундамента, 2 – в осадочных толщах; 3, 4 – уровни и направления осаждения металлов: 3 – железа, 4 – марганца; 5 – поверхности геохимического редокс-барьера для марганца: ниже линии марганец сохраняется в растворе, выше переходит в твердую фазу; 6, 7 – рудоносные отложения: 6 – железосодержащие, 7 – марганецсодержащие; 8 – тонкодисперсная взвесь марганцевых минералов (оксидов); 9 – предполагаемые и установленные залежи вкрапленных свинцово-цинковых руд; I и II – варианты рудогенеза: I – в аэробной обстановке, II – в пределах впадины с периодически возникающей анаэробной обстановкой; А и Б – случаи накопления рудоносных осадков в зоне разгрузки гидротермальных растворов и вне прямой связи с гидротермальными процессами соответственно. Случай А характеризует генезис залежей западной зоны Парнокского месторождения, случай Б – восточной зоны.

этих факторов регулировались условия для разделения и осаждения железа и марганца. Изменение (в пространстве и/или во времени) окислительно-восстановительных характеристик водной массы должно было происходить достаточно медленно. Поэтому дифференциация железа и марганца успела произойти в максимально полной мере.

Привнесенный гидротермами кальций рассеивался в морской воде и, реагируя с растворенной в ней углекислотой, давал начало кальциту. Оседая, пылевидные зерна кальцита формировали хемогенные карбонатные илы. Существовавшие в периоды излияния гидротерм низкие величины pH препятствовали выпадению кальция. Необходимая для образования карбонатных отложений обстановка создавалась при завершении гидротермальных процессов и заполнении впадины-ловушки слабощелочной морской водой. Такие условия благоприятны и для накопления марганцевых руд. Однако максимумы накопления карбонатных и марганцевых осадков не совпадают во времени, потому известняки и руды слагают более или менее самостоятельные тела.

Еще раз отметим, что физико-химические параметры накопления углеродистых и марганецсодержащих осадков не совпадают. Первые формируются при господствующей в режиме стагнации восстановительных условиях, вторые – в периоды ее прекращения и создания окислительных условий. Поэтому далеко не во всех случаях черносланцевые толщи сопровождаются марганцевой минерализацией. Прямой генетической связи между накоплением обогащенных органическим веществом осадков и марганцевоносных илов нет. Предпосылкой для образования рудных скоплений является не существование стагнированного бассейна само по себе, а периодическое изменение окислительно-восстановительных обстановок водоёма, при наличии в нем впадин-ловушек со спокойным гидродинамическим режимом и относительно низкой скоростью «фоновой» седиментации. Реализация именно таких условий способствует появлению широко развитой в природе парагенетической ассоциации черных сланцев с марганцевоносными отложениями. Кроме того, поскольку в ходе седиментации материал разных осадков частично перемешивался, то биогенное вещество из окружающих илов попадало и в рудоносные отложения, благодаря чему постседиментационные процессы во всех типах отложений протекали в восстановительной обстановке.

Главным дискуссионным вопросом в рассмотренной модели генезиса Парнокского месторождения является природа рудообразующих растворов. Геологическая ситуация в районе месторождения допускает реализацию двух взаимодополняющих вариантов. Во-первых, растворы могли поступать по разломам глубокого заложения из кристаллического фундамента осадочных толщ. По геофизическим данным район месторождения находится на пересечении широтных структур уралид с крупным разломом фундамента (Парнокским) северо-западной ориентировки (Шишкин, Герасимов, 1995; Герасимов, 2000). Оперяющие структуры этого разлома могли служить подводными каналами для гидротерм, мобилизованных при образовании коровых магматических очагов в периоды тектоно-магматической активизации региона. Во-вторых, рудоносные растворы могли продуцироваться и в пределах самих осадочных толщ за счет преобразования погребенных седиментационных (морских) вод, а также фазовых трансформаций (дегидратации) минералов глин. Растворы такого происхождения известны давно, они постоянно привлекаются для объяснения генезиса стратиформных месторождений широкого спектра цветных и редких металлов, углеводородов (Холодов, 1985, 2006; Кисляков, Щеточкин, 2000; Старостин, Игнатов, 2004; Robb, 2005). В частности, именно с захороненными седиментационными водами в настоящее время связывают формирование залежей свинцовых и цинковых руд в карбонатных формациях (Robb, 2005). Предполагается, что с участием циркулирующих в осадочных толщах растворов (элизионных, эксфильтрационных, катагенетических и т. п.) образуются и некоторые месторождения железа и марганца (Холодов, 1985; Павлов, 1989; Кулешов, Домбровская, 1997). Эти представления, безусловно, нуждаются в дополнительном обосновании и углубленной проработке. Но сама идея формирования пластовых железных и марганцевых руд путем разгрузки минерализованных растворов, напрямую не связанных с магматизмом, кажется весьма привлекательной.

Просачивающиеся сквозь терригенно-карбонатные отложения гидротермальные растворы выщелачивали марганец из окружающих пород. Кларк марганца равен 0.077 масс.% (Li, Schoonmaker, 2003; Rudnick, Gao, 2003). При средней плотности пород 2.6 г/см³ каждый 1 км³ осадочной толщи содержит примерно 2 млн т металлического марганца. Запасы самого крупного на Парнокском месторождении участка Магнитный-1 составляют около 3.5 млн т (Контарь и др., 1999). Если в рудогенерирующей системе будет задействовано хотя бы 10% от содержащегося в исходной осадочной толще марганца, то для образования залежей участка Магнитный-1 потребуется переработать всего 17 км³ породы. Это параллелепипед высотой 500 м и площадью основания 5.8×5.8 км. Естественно, меняя различные параметры подобных расчетов, цифры будут изменяться. Но в целом соотношения объемов руды и «материнской» породы кажутся адекватными. Более того, реальная область развития гидротермальной системы, скорее всего, была намного большей и была способна генерировать значи-

тельно более крупные объекты. Отметим также, что извлечение из осадочных пород 10% содержащегося в них марганца практически не отразится на их составе. Концентрация металла снизится всего лишь от 0.077 до 0.069 масс.% Mn. Такие изменения незаметны для рядового химического анализа. Иными словами, хотя мобилизация марганца из осадочных толщ гидротермальными растворами вполне вероятно, этот процесс не обязательно должен сопровождаться глубоким изменением состава пород. Подобные рассуждения тем более справедливы в отношении железа, кларк которого составляет 4.17 масс.% Fe (Li, Schoonmaker, 2003; Rudnick, Gao, 2003).

В генетическом плане очень интересны пространственная связь и геохимическое родство между железомарганцевыми и свинцово-цинковыми месторождениями. Так, рудоносные отложения Парнокского месторождения обогащены цветными металлами (прежде всего свинцом), характерными для свинцово-цинковых месторождений SEDEX и MVT типов. Кроме того, свинцово-цинковые рудопроявления (Кожимское, Пелингичейское) известны в карбонатных отложениях в районе, примыкающем к Парнокскому месторождению (Шишкин, Герасимов, 1995). Наконец, вкрапленные свинцово-цинковые руды (с содержаниями (в масс.%): Zn = 0.6–5.7, Pb = 0.6–1.0) установлены в известняках на флангах самого Парнокского месторождения (Герасимов, 2000). Приуроченные к единым структурно-вещественным комплексам залежи железомарганцевых и свинцово-цинковых руд известны и в других регионах (Рой, 1986). Ярким примером такого сообщества служат объекты Атасуйского типа в Центральном Казахстане (Рожнов, 1982), с которыми Парнокское месторождение имеет много общего. Скорее всего, железомарганцевые и свинцово-цинковые руды являются продуктами развития если не одних и тех же, то, как минимум, родственных гидротермальных систем, эволюционирующих в близких геологических обстановках. Различия химических свойств элементов определяют преимущественную концентрацию железа и марганца на окислительных геохимических барьерах, а свинца и цинка – на восстановительных. Поэтому, как правило, руды черных и цветных металлов разобщены в пространстве и не образуют общих залежей. Но в региональном масштабе их ассоциация прослеживается отчетливо.

В целом же участие захороненных в осадочных толщах растворов в формировании Парнокского месторождения вполне вероятно. Не исключено также, что гидротермальная система была активизирована обновлением тектонических и магматических процессов в фундаменте осадочных формаций. В современном океане сходные условия образования рудоносных илов реконструируются для рифтовой зоны Красного моря и впадины Дерюгина Охотского моря (Бутузова, 1998; Астахов и др., 2008). Последняя очень близка к Парнокскому месторождению по геодинамической позиции, строению осадного разреза, геохимии фоновых и металлоносных отложений.

Постседиментационные преобразования рудоносных отложений

Обобщение и генетическая интерпретация минералогических данных

Накопление железа и марганца изначально, скорее всего, происходило преимущественно в форме оксидов Fe^{3+} , Mn^{3+} и/или Mn^{4+} (гётита, вернадита, тодорокита, бернессита и др.), как это имеет место в металлоносных отложениях современного океана. Последующие геологические процессы существенно преобразовали минеральный состав железо- и марганцевоносных осадков (табл. 22). Наиболее значительные изменения произошли в ходе захоронения (диа- и катагенеза) и регионального метаморфизма. Максимальные *PT*-параметры метаморфизма всеми исследователями характеризуются как низкие. Описание геологического строения района месторождения традиционно выполняется с использованием номенклатуры осадочных пород. Даже термин «сланцы» применяется главным образом для обозначения уплотненной терригенно-глинистой компоненты разреза, а не как свидетельство интенсивных динамотермальных преобразований осадочных толщ. Оценки температуры метаморфизма эволюционировали от первоначальных 400–500 °С (Шишкин, Герасимов, 1995) до 250–300 °С (Брусницын и др., 1999; Герасимов, 2000; Зыкин, 2004б), но даже последние цифры могут быть немного завышены.

PT-параметры метаморфизма определялись несколькими независимыми способами. Отражательная способность рассеянного в марганцевых рудах органического вещества соответствует верхней части антрацитовой стадии углефикации ($R_{max}^{50} = 11.6–16.0\%$) с температурами от 240 до 295 °С, наиболее вероятный интервал температур 275–290 °С (Герасимов, 2000). Температура гомогенизации газовой-жидких включений в секущем руды жильном кварце, ассоциирующем с манганаксинитом и кальцитом, составляет от 160 до 300 °С, большинство включений (16 из 28) гомогенизируется в диапазоне 200–260 °С (Брусницын и др., 1999). Гомогенизация флюидных включений в марганцевом кальците, цементирующем фрагменты деформированных руд, равна 117–230 °С (Зыкин, 2004б).

Этапы формирования минерального состава, текстур и структур железных и марганцевых руд

| Этап | Процессы | Геохимическая специализация рудоносных отложений | | | |
|------|------------------------------------|---|---|--|--|
| | | Железосодержащие | | Марганецсодержащие | |
| | | Минералы* | Текстуры и структуры | Минералы* | Текстуры и структуры |
| 1 | Седиментогенез | Гидроксиды Fe, Fe–Si гель, кварц, кальцит, органическое вещество | Массивные, слоистые, пелитовые | Оксиды и гидроксиды Mn, Mn–Si гель, кварц, кальцит, смектиты, органическое вещество | Слоистые, линзовидные, пелитовые, комковатые, органические |
| 2 | Диагенез, катагенез | Магнетит, кальцит, сидерит, кварц, гриналит, шамозит (?) | Массивные, слоистые, пелитовые, стилолитовые, сферолитовые, глобулярные | Гаусманнит, пирохроит, родохрозит, кальцит, кварц, сульфиды Fe, Mn, Cu, Zn, Pb; неотокит, кариопилит (?), фриделит (?), смектиты, клинохлор и др. | Слоистые, линзовидные, пелитовые, пятнистые (брекчиевидные), конкреционные, стилолитовые, сферолитовые, глобулярные, реликтово-органические |
| | Метаморфизм погружения (метагенез) | Магнетит, кальцит, кварц, гриналит, миннесотаит, ильваит, грюнерит, шамозит | Массивные, слоистые, пелитовые, сферолитовые, глобулярные | Гаусманнит, пирохроит, кварц, родохрозит, кальцит, сульфиды Fe, Mn, Cu, Zn, Pb; тефроит, сонолит, аллеганит, риббеит, спессартин, манганксинит, родонит, кариопилит, фриделит, бементит, клинохлор, парсеттенсит и др. | Слоистые, пелитовые, линзовидные, пятнистые (брекчиевидные), конкреционные, сплошные, сланцеватые, прожилково-сетчатые, сферолитовые, глобулярные, колломорфные, реликтово-органические, гранобластовые, сноповидные |
| 3 | Гипергенез | Гётит, кварц, гизингерит | Сетчатые, ячеистые, коррозионные, ноздреватые, дендритовые, землистые | Пирролюзит, вернадит, рансьеит, крипомелан, нсутит, кварц, кальцит и др. | Сетчатые, массивные, ячеистые, коррозионные, ноздреватые, натечные, дендритовые, землистые |

Примечание. * В том числе аморфные фазы, а также поликомпонентные включения обломочных и органических пород. Нормальным шрифтом показаны минералы, образующиеся на данном этапе развития месторождений, курсивом – унаследованные от предыдущих этапов, т. е. те, которые образуются ранее, но сохраняются устойчивыми в парагенезисах данного этапа. Аналогичным образом выделены текстуры и структуры.

Согласно экспериментальным данным, верхняя температура устойчивости кариопилита с минимальными содержаниями элементов-примесей (Mg, Fe, Al) при $P = 0.5$ кбар находится ниже $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Брусницын и др., 1999; Брусницын, 2013б). Наличие в составе кариопилита повышенных количеств магния и алюминия должно повышать температуру его стабильности. Но в любом случае верхняя температурная граница существования кариопилита не превышает уровня пренит-пумпеллитовой фации. К PT -параметрам зеленосланцевой фации кариопилит полностью вытесняется из марганцевых пород ассоциацией тефроита с пироксмангитом и/или родонитом, а также другими силикатами (Kato, 1963; Ватанабе и др., 1973; Kato, Takeuchi, 1980; Peacor, Essen, 1980; Abrecht, 1989; Flohr, Huebner, 1992; Huebner e. a., 1992; Брусницын и др., 2000; El Rhazi, Hayashi, 2003; Nakagawa e. a., 2009; Брусницын, 2009, 2013б; Брусницын, Жуков, 2010; Brusnitsyn, Zhukov, 2012).

Последний вывод хорошо согласуется с данными по устойчивости железистого аналога кариопилита – гриналита, присутствующего в качестве одного из главных минералов некоторых разновидностей железных руд и вмещающих пород Парнокского месторождения. Вообще говоря, по сравнению с марганцевыми системами фазовые равновесия с участием оксидов и силикатов железа изучены несравнимо полнее, что делает их удобными для целей термометрии (Flaschen, Osborn, 1957; Grubb, 1971; Мельник, 1972; French, 1973; Klein, 1973; Мейнард, 1985; Evans, Guggenheim, 1988; Минералы, 1992; Lattard, Evans, 1992; Rasmussen e. a., 1998; Bourdelle e. a., 2014, и др.). В обобщенном виде результаты многочисленных петрографических, экспериментальных и расчетных исследований условий образования минералов железа в системе Fe–Si сведены нами в виде $T\text{-lg}f_{\text{O}_2}$ диаграммы (рис. 26, табл. 23). На ней хорошо видно, что при $P = 2$ кбар верхняя граница стабильности гриналита соответствует температуре порядка $250\text{ }^{\circ}\text{C}$. Выше этого значения при низкой фугитивности кислорода гриналит замещается парагенезисом фаялита с миннесотаитом (реакция 14), а при высокой – магнетита с миннесотаитом (реакция 6). В интервале температур от 180 до $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ возможно сосуществование гриналита с миннесотаитом и магнетитом, как имеет место на Парнокском месторождении. Снижение давления должно расширять поле стабильности гриналита в область более высоких температур. Присутствие в железных рудах аксессуарных количеств грюнерита указывает на то, что максимальная температура на пике метаморфизма, возможно, превышала $250\text{ }^{\circ}\text{C}$. Но, по-видимому, данный процесс

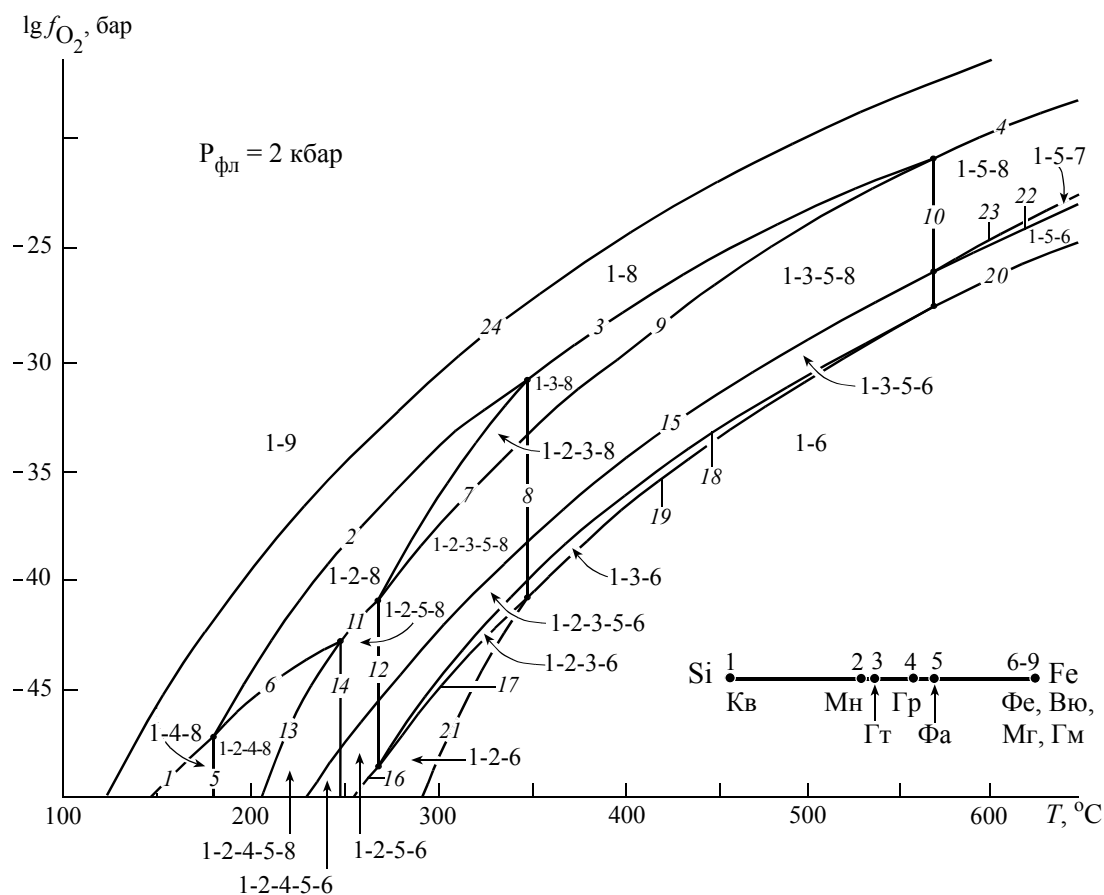


Рис. 26. T - $\lg f_{O_2}$ диаграмма в системе Fe-Si

Минералы: Кв – кварц (1) SiO_2 , Мн – миннесотит (2) $Fe_3(Si_4O_{10})(OH)_2$, Гр – грюнерит (3) $Fe_7(Si_8O_{22})(OH)_2$, Гр – гриналит (4) $Fe_5(Si_4O_{10})(OH)_6$, Фа – фаялит (5) $Fe_2(SiO_4)$, Фе – самородное железо (6) Fe, Вю – вюстит (7) FeO, Мг – магнетит (8) Fe_3O_4 , Гм – гематит (9) Fe_2O_3 . Сочетаниями цифр обозначены ассоциации минералов, устойчивые в конкретных T - $\lg f_{O_2}$ полях (например, 1-4-8 соответствует полю устойчивости ассоциаций кварц + гриналит и гриналит + магнетит). Курсивом отмечены номера линий моновариантных равновесий в табл. 23. Диаграмма составлена по петрологическим, расчетным и экспериментальным данным (Flaschen, Osborn, 1957; Grubb, 1971; French, 1973; Klein, 1973; Evans, Guggenheim, 1988; Lattard, Evans, 1992; Rasmussen e. a., 1998).

Таблица 23

Уравнения реакций, протекающих на линиях моновариантных равновесий в системе Fe-Si

| № реакции | Уравнение | № реакции | Уравнение |
|-----------|---|-----------|---|
| 1 | $2 Mg + 4 Kв + 4 H_2O = 2 Gr + O_2$ | 13 | $2 Gr + 2 Mg = 8 Фа + 6 H_2O + O_2$ |
| 2 | $2 Mg + 8 Kв + 2 H_2O = 2 Mn + O_2$ | 14 | $5 Gr = 8 Фа + 3 Mn + 12 H_2O$ |
| 3 | $14 Mg + 48 Kв + 6 H_2O = 6 Gr + 7 O_2$ | 15 | $Mg = 3 Фе + 2 O_2$ |
| 4 | $2 Mg + 3 Kв = 3 Фа + O_2$ | 16 | $2 Mn + 10 Фе + 5 O_2 = 8 Фа + 2 H_2O$ |
| 5 | $3 Gr + 8 Kв = 5 Mn + 4 H_2O$ | 17 | $4 Mn + 2 Фе + O_2 = 2 Gr + 2 H_2O$ |
| 6 | $3 Gr + O_2 = 3 Mn + 2 Mg + 6 H_2O$ | 18 | $2 Gr + 18 Фе + 9 O_2 = 16 Фа + 2 H_2O$ |
| 7 | $12 Mn + 2 Mg = 6 Gr + 6 H_2O + O_2$ | 19 | $2 Gr = 16 Kв + 14 Фе + 2 H_2O + 7 O_2$ |
| 8 | $7 Mn = 3 Gr + 4 Kв + 4 H_2O$ | 20 | $Фа = Kв + 2 Фе + O_2$ |
| 9 | $2 Gr + 6 Mg = 16 Фа + 2 H_2O + 3 O_2$ | 21 | $2 Mn = 8 Kв + 6 Фе + 2 H_2O + 3 O_2$ |
| 10 | $2 Gr = 7 Фа + 9 Kв + 2 H_2O$ | 22 | $2 Вю = 2 Фе + O_2$ |
| 11 | $6 Mn + 10 Mg = 24 Фа + 6 H_2O + 5 O_2$ | 23 | $2 Mg = 6 Вю + O_2$ |
| 12 | $4 Фа + 9 Mn = 5 Gr + 4 H_2O$ | 24 | $6 Гм = 4 Mg + O_2$ |

Примечание. Минералы (цифрами в скобках отмечены номера минералов на рис. 26): Кв – кварц (1) SiO_2 , Мн – миннесотит (2) $Fe_3(Si_4O_{10})(OH)_2$, Гр – грюнерит (3) $Fe_7(Si_8O_{22})(OH)_2$, Гр – гриналит (4) $Fe_5(Si_4O_{10})(OH)_6$, Фа – фаялит (5) $Fe_2(SiO_4)$, Фе – самородное железо (6) Fe, Вю – вюстит (7) FeO, Мг – магнетит (8) Fe_3O_4 , Гм – гематит (9) Fe_2O_3 . Курсивом отмечены номера линий моновариантных равновесий реакций на диаграмме рис. 26.

был относительно скоротечным, и поэтому основная масса силикатов железа в изученных породах представлена гриналитом.

С учетом всего сказанного температура метаморфизма оценивается нами интервалом 200–300 °С. Давление определить сложнее. Если преобразование пород месторождения происходило только в результате их погребения под толщей более молодых отложений (т. е. в ходе так называемого метаморфизма погружения), то при геотермическом градиенте 30 град/км температуры 200 и 300 °С достигались на глубинах 6.6 и 10 км соответственно. На таких глубинах давление составляет величину порядка 2–2.7 кбар. Если же в результате глубинных тектоно-магматических процессов существовал дополнительный подток тепла, то геотермический градиент был выше, а значит, температуры 200–300 °С реализовывались при меньших давлениях.

Приведенные выше температуры и давления близки к значениям, характеризующим *PT*-параметры метаморфизма марганцевоносных осадков Магнитогорского палеовулканического пояса на Южном Урале: $T \approx 200\text{--}260$ °С, $P = 2\text{--}3$ кбар (Нечухин, 1969; Медноколчеданные месторождения..., 1985; Викентьев, 2004; Брусницын, 2009, 2013б). Минеральный состав марганцевых пород некоторых месторождений Южного Урала (в частности, Южно-Файзулинского) почти идентичен составу руд Парнокского месторождения (табл. 24). В то же время *PT*-условия метаморфизма для южноуральских объектов определены совершенно другим способом – на основании изучения минеральных парагенезисов рудовмещающих метавулканитов. Практически полное соответствие данных для Южного и Полярного Урала свидетельствует о корректности независимым образом сделанных оценок *PT*-параметров минералообразования.

Таблица 24

Ведущие минералы марганцевых руд

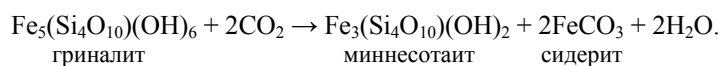
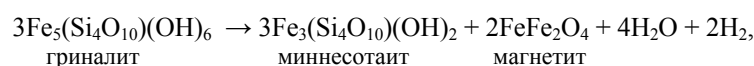
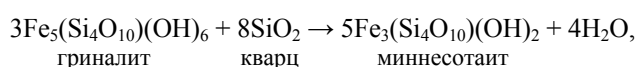
| № | Минерал | Месторождение | |
|----|------------------|------------------------------|-----------------------------------|
| | | Парнокское, Полярный Урал | Южно-Файзулинское, Южный Урал* |
| 1 | Кварц | ● | ■ |
| 2 | Гаусманнит | ■ | ■ |
| 6 | Тефроит | ■ | ■ |
| 4 | Сонолит | ● | |
| 5 | Аллеганит | ● | ● |
| 6 | Риббеит | ■ | ■ |
| 7 | Спессартин | ■ | ● |
| 8 | Манганаксинит | ● | |
| 9 | Родонит | ■ | ● |
| 10 | Пироксмангит | ● | ■ |
| 11 | Кариопилит | ■ | ■ |
| 12 | Фриделит | ■ | |
| 13 | Бементит | ● | |
| 14 | Mg–Mn–Fe хлориты | ● | ● |
| 15 | Парсеттенсит | ● | ● |
| 16 | Стильпномелан | ● | |
| 17 | Кальцит | ■ | ● |
| 18 | Родохрозит | ■ | ■ |
| 19 | Кутнагорит | ● | ● |

П р и м е ч а н и е. Приведены главные (■) и наиболее распространенные второстепенные (●) минералы пород основного объема залежей; * – данные А. И. Брусницына (2006, 2013б).

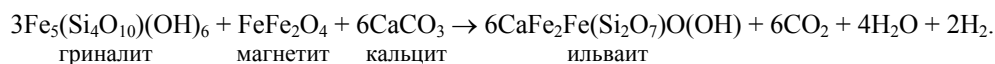
Уровень постседиментационных преобразований осадочных толщ Парнокского месторождения по одним (петрологическим) схемам отвечает границе цеолитовой и пренит-пумпеллиитовой фаций (Винклер, 1979; Liou *et al.*, 1985, и др.), а по другим (литологическим) – ката- или метагенезу (Логвиненко, Орлова, 1987; Япаскерт, 1999). В этих условиях железо- и марганцевоносные породы приобретают специфический облик. С одной стороны, в них еще сохраняются реликты осадочного протолита, а также седиментогенно-диагенетических текстур и структур. С другой стороны, в основной массе уже происходит интенсивная кристаллизация типично метаморфогенных минералов (родонита, тефроита, спессатина и т. п.). Изучение таких «переходных» пород дает хорошую возможность проследить трансформацию фазового состава рудоносных отложений при постепенном повышении температуры и давления, т. е., по сути, при переходе от осадочной породы к метаморфической. Главные результаты подобных исследований сводятся к следующим.

Образование магнетита и силикатов железа. Деструкция захороненного в осадке органического вещества создавало восстановительную обстановку постседиментационного минералообразования. В этих условиях, скорее всего, уже на стадии диагенеза исходно-осадочные оксиды и гидроксиды трехвалентного железа трансформировались в магнетит. В настоящее время подобные процессы зафиксированы в рудоносных осадках Красного моря (Бутузова, 1998). Помимо оксидов, рудный осадок содержал железо в форме обводненной тонкодисперсной (аморфной) Fe–Si фазы (возможно, геля). В процессе литификации осадка она преобразовывалась в гриналит. Диагенетическое происхождение гриналита за счет железо-кремнистого субстрата подтверждается характерными для этого минерала скрытокристаллическими глобулярными структурами агрегатов, а также наличием в его составе примесей алюминия и магния – элементов, не свойственных оксидам и карбонатам железа. Образование гриналита на самых ранних этапах литогенеза железистых отложений, вероятно, уже при диагенезе осадка, предполагалось многими исследователями (James, 1954; Flaschen, Osborn, 1957; Lepp, Goldich, 1964; Grubb, 1971; French, 1973; Goldich, 1973; Klein, 1973, 2005; Perry e. a., 1973; Мейнард, 1985; Rasmussen e. a., 1998, и др.). Кроме того, с процессами диагенеза связано появление в железных рудах небольших количеств сидерита.

Минералогические наблюдения показывают, что другие силикаты железа кристаллизуются позже гриналита. Реакции образования миннесотаита можно представить следующим образом:



Появление в железных рудах ильвайта схематично отражается в виде уравнения



Образование карбонатов марганца. Характерной особенностью Парнокского месторождения является существенно карбонатный состав как вмещающих пород, так и марганцевых руд. В то же время в современных морских осадках марганец накапливается преимущественно в форме оксидов и гидроксидов. Карбонаты же марганца (родохрозит, кутнагорит и др.), как правило, кристаллизуются в ходе постседиментационных процессов, при диа- и/или катагенезе рудоносных отложений. Результаты изучения Парнокского месторождения хорошо согласуются с такой схемой. Согласно минералогическим наблюдениям, в изученных рудах родохрозит образуется уже на стадии диагенеза, причем кристаллизация карбоната, вероятнее всего, происходит путем замещения оксидных фаз. Метаморфизованные реликты осадочных оксидов марганца изредка сохраняются в виде скоплений гаусманнита и пирохроита (оксидно-карбонатные руды) в участках залежей с относительно низкими содержаниями органического вещества. По строению карбонатные и оксидно-карбонатные разновидности парнокских руд близки к марганцевым рудам других месторождений, не испытавших метаморфизм (Алексиев, 1960; Варенцов, Рахманов, 1978; Андрущенко и др., 1985, и др.).

Для дальнейшего изучения условий и механизмов образования карбонатов, а также для уточнения генезиса месторождения в целом, помимо минералогических наблюдений, требовалось установить природу сосредоточенной в марганцевых рудах углекислоты. Для этого необходимо определить изотопный состав углерода и кислорода карбонатов из марганцевых руд и вмещающих их пород.

Такие исследования для Парнокского месторождения выполнялись неоднократно. Однако полученные результаты разными авторами интерпретировались с принципиально различных позиций. Так, по мнению В. И. Силаева и Л. Л. Ширяевой (1997), изотопный состав марганцевых карбонатов «характеризуется экстремально облегченным углеродом, не имеющим аналогов среди изученных карбонатных генотипов» (с. 391). Родохрозитовые руды они рассматривали как продукт гипергенного изменения известняков. Я. Э. Юдович с соавторами (1998) полагали, что относительно морских карбонатов родохрозиты из марганцевых руд обогащены эндогенным углеродом. Это же утверждал Н. Н. Герасимов (2000). Н. Н. Зыкин (2002, 2004б) отстаивает точку зрения об аутигенном происхождении карбонатов; необходимая для этого углекислота имела биогенную природу, а источником органического вещества служил континентальный снос. Из всего сказанного следует, что существующие разночтения слишком серьезны, и вопросы о механизмах и времени формирования марганцевых карбонатов в рудах Парнокского месторождения, по сути, остаются открытыми. Отмеченное обстоя-

тельство побудило еще раз обратиться к изучению изотопного состава углерода и кислорода в карбонатах Парнокского месторождения (Брусницын и др., 2014).

Полученные изотопные данные для карбонатов Парнокского месторождения приведены в табл. 25 и показаны на рис. 27. Из них следует, что для изученных кальцитов и родохрозитов свойственны широкие вариации величин изотопного состава, которые для $\delta^{13}\text{C}$ (‰, PDB) составляют от -17.1 до 1.2, а для $\delta^{18}\text{O}$ (‰, SMOW) – от 17.3 до 23.9. Причем изотопные характеристики карбонатных минералов из разных пород существенно различаются.

Таблица 25

Изотопный состав карбонатов, содержание марганца, кальция и органического углерода в породах Парнокского месторождения

| № образца | Породы | $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$, ‰ (PDB) | $\delta^{18}\text{O}_{\text{карб}}$, ‰ (SMOW) | MnO ₂ , масс. % | CaO, масс. % | C _{орг} , масс. % |
|----------------------------|--|---|--|----------------------------|--------------|----------------------------|
| Вмещающие породы | | | | | | |
| <i>Участок Магнитный-1</i> | | | | | | |
| M1-1/17 | Известняк | 1.2 | 20.3 | 1.90 | 47.81 | Не опр. |
| M1-1/18 | Известняк | 0.5 | 19.7 | 3.06 | 47.78 | 0.56 |
| M1-1/20 | Известняк | 0.6 | 20.3 | 2.61 | 47.02 | Не опр. |
| M1-1/16 | Известняк с тонкими прослоями силикатов марганца (кариопилит, тефроит, спессартин) | -1.3 | 20.0 | 15.80 | 37.60 | ” ” |
| B2-2 | Углистый известкисто-кремнисто-глинистый сланец | -4.4 | 17.3 | 0.34 | 7.95 | 3.54 |
| B2-3 | Углистый известкисто-кремнисто-глинистый сланец | -1.3 | 18.4 | 0.48 | 12.69 | 0.17 |
| B2-4 | Углистый глинисто-кремнисто-известковый сланец | -0.7 | 17.6 | Не опр. | Не опр. | Не опр. |
| B2-7 | Углистый глинисто-кремнисто-известковый сланец | -3.6 | 19.4 | 5.78 | 36.56 | 1.75 |
| Марганцевые руды | | | | | | |
| <i>Участок Магнитный-1</i> | | | | | | |
| M1-1/1 | Родохрозитовая | -17.1 | 20.5 | 65.30 | 1.67 | 1.14 |
| M1-1/6 | Родохрозитовая | -12.8 | 23.3 | 58.70 | 2.52 | 0.58 |
| M1-1/7 | Тефроитовая (± родохрозит) | -11.0 | 23.9 | 63.50 | 1.19 | Не опр. |
| M1-1/13 | Тефроит-родохрозитовая | -15.9 | 21.2 | 56.80 | 2.17 | 0.65 |
| M1-2/5 | Кальцит-гаусманнитовая | -10.3 | 20.6 | 53.15 | 12.70 | Не опр. |
| Пр-31 | Тефроит-родохрозитовая | -11.6 | 20.5 | 64.50 | 0.65 | ” ” |
| Пр-33 | Кариопилит-родохрозитовая (± родохрозит) | -13.0 | 19.6 | 55.50 | 0.56 | ” ” |
| Пр-51 | Спессартин-тефроит-родохрозитовая | -11.3 | 19.8 | 39.70 | 13.60 | ” ” |
| Пр-52 | Спессартин-тефроит-родохрозитовая | -10.4 | 20.8 | 53.40 | 4.70 | ” ” |
| Пр-53 | Кариопилит-аллеганит-родохрозитовая | -12.1 | 20.1 | 64.70 | 2.50 | ” ” |
| Пр-54 | Кариопилит-родохрозитовая | -12.6 | 19.3 | 61.90 | 2.14 | ” ” |
| Пр-59 | Аллеганит-тефроит-родохрозитовая | -17.0 | 20.5 | 72.00 | 1.02 | ” ” |
| <i>Участок Магнитный-2</i> | | | | | | |
| M2-1 | Тефроитовая (± родохрозит) | -16.5 | 20.3 | 64.30 | 3.21 | Не опр. |
| M2-1a | Сонолит-тефроит-родохрозитовая | -15.0 | 20.5 | 64.00 | 1.63 | ” ” |
| M2-2 | Родохрозитовая | -10.9 | 20.4 | 58.80 | 4.57 | 1.42 |
| M2-3 | Тефроит-родохрозитовая | -16.8 | 20.3 | 55.90 | 4.09 | Не опр. |
| M2-4 | Родохрозитовая | -13.0 | 20.0 | 56.20 | 4.47 | 1.39 |
| <i>Участок Восточный-2</i> | | | | | | |
| K-256/5p | Родохрозитовая | -11.4 | 21.4 | 55.60 | 4.02 | 0.20 |
| K-256/5b | Родохрозитовая (± тефроит) | -14.4 | 21.4 | 56.70 | 3.74 | 0.13 |
| K-256/6 | Родохрозитовая | -11.5 | 21.0 | 51.60 | 6.07 | 0.08 |
| K-256/7 | Кварц-родонит-родохрозитовая | -9.0 | 20.7 | 32.20 | 7.40 | Не опр. |
| K-18/10-1 | Родохрозитовая | -8.9 | 21.7 | 48.00 | 10.70 | < 0.03 |
| <i>Участок Восточный-4</i> | | | | | | |
| K-29/1 | Кварц-сидерит-родохрозитовая | -11.7 | 19.2 | 51.31 | 3.30 | Не опр. |

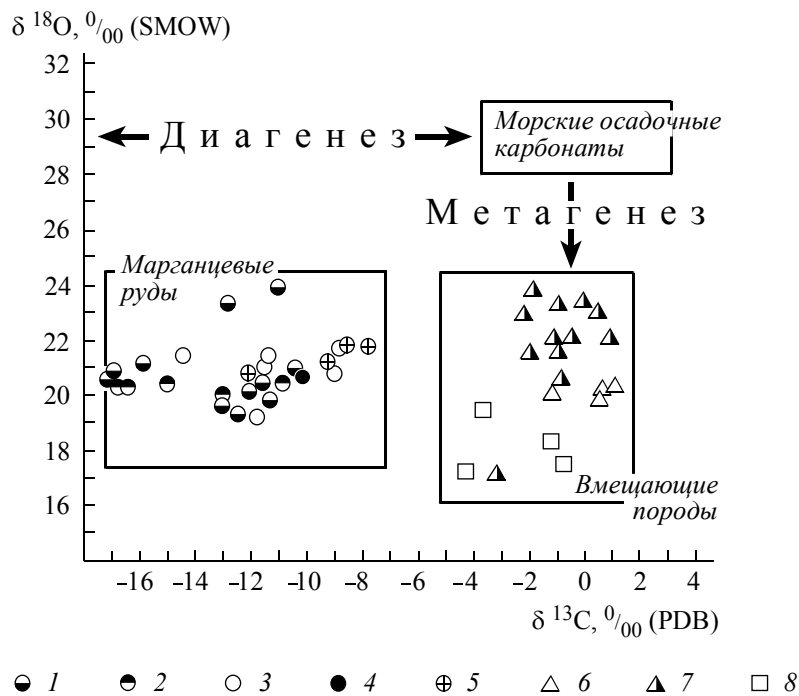


Рис. 27. Изотопный состав углерода и кислорода в породах и рудах Парнокского месторождения 1–5 – марганцевые руды: 1, 5 – карбонатные и силикатно-карбонатные участка Магнитный-1, 2 – карбонатные и силикатно-карбонатные участка Магнитный-2, 3 – карбонатные и силикатно-карбонатные участков Восточный-2 и Восточный-4, 4 – оксидно-карбонатные участка Магнитный-1; 6–8 – вмещающие породы участка Магнитный-1: 6, 7 – известняки, 8 – углеродистые сланцы. Источники информации: 1–4, 6 и 8 – наши данные (Брусницын и др., 2014), 5 и 7 – М. А. Шишкин, Н. Н. Герасимов (1995).

По изотопному составу углерода кальциты вмещающих пород близки к карбонатам «нормальных» морских осадков. Величина $\delta^{13}\text{C}$ в кальците рудовмещающих пелитоморфных известняков варьирует от 0.5 до 1.2‰. Главным источником углерода в данном случае служил бикарбонат морской воды. В то же время для «фоновых осадков» – углеродистых сланцев – типичны немного более низкие значения $\delta^{13}\text{C}$, варьирующие от -0.7 до -4.4 ‰. Причем величина $\delta^{13}\text{C}$ имеет отрицательную корреляцию ($r = -0.85$) с содержанием в сланцах органического углерода. Очевидно, в данном случае снижение значений $\delta^{13}\text{C}$ обусловлено смешанным происхождением связанной в кальците углекислоты. Помимо бикарбоната морской воды, в образовании кальцита принимала участие и углекислота, выделяющаяся при разложении захороненного в осадке органического вещества.

По сравнению с кальцитом вмещающих пород карбонаты марганцевых руд обладают значительно более легким изотопным составом углерода. Величины $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$ в рудах варьируют от -8.9 до -17.1 ‰. Такие цифры, как по разбросу $\delta^{13}\text{C}$, так и по абсолютным значениям, соответствуют аутигенным карбонатам, образованным за счет углекислоты, выделяемой при микробном окислении органического вещества в толще осадка на стадии диагенеза или позже в процессе катагенеза осадочной породы (Кулешов, 2001а, 2001б, 2013; Леин, 2004; Konhauer, 2007; Hoefs, 2009). Примеры карбонатов подобного происхождения многочисленны. В частности, к ним относятся карбонаты марганцевых пород и руд (рис. 28). На подавляющем большинстве месторождений отрицательные значения $\delta^{13}\text{C}$ карбонатов марганца находятся в интервале от -8 до -30 ‰, что соответствует рудам диа- или катагенетического происхождения. В этом отношении Парнокское месторождение не является исключением, наоборот, подтверждает известные закономерности.

Характерной чертой изотопного состава углерода карбонатов из руд Парнокского месторождения является положительная корреляция величины $\delta^{13}\text{C}$ с содержаниями в них кальция и отрицательная – марганца (рис. 29). Эта особенность установлена и на многих других месторождениях марганца. Она свидетельствует о том, что необходимая для образования марганцевых карбонатов углекислота поступала в осадок, как минимум, из двух независимых источников. Основная ее часть генерировалась при микробном разложении захороненного в осадке органического вещества, поставляющего преимущественно легкий изотоп ^{12}C . Другая (меньшая) часть углерода, обогащенного тяжелым изотопом ^{13}C , попадала в осадок в составе хемогенного и/или биогенного (карбонатные раковины бентосных организмов или планктона) кальцита еще на стадии седиментации.

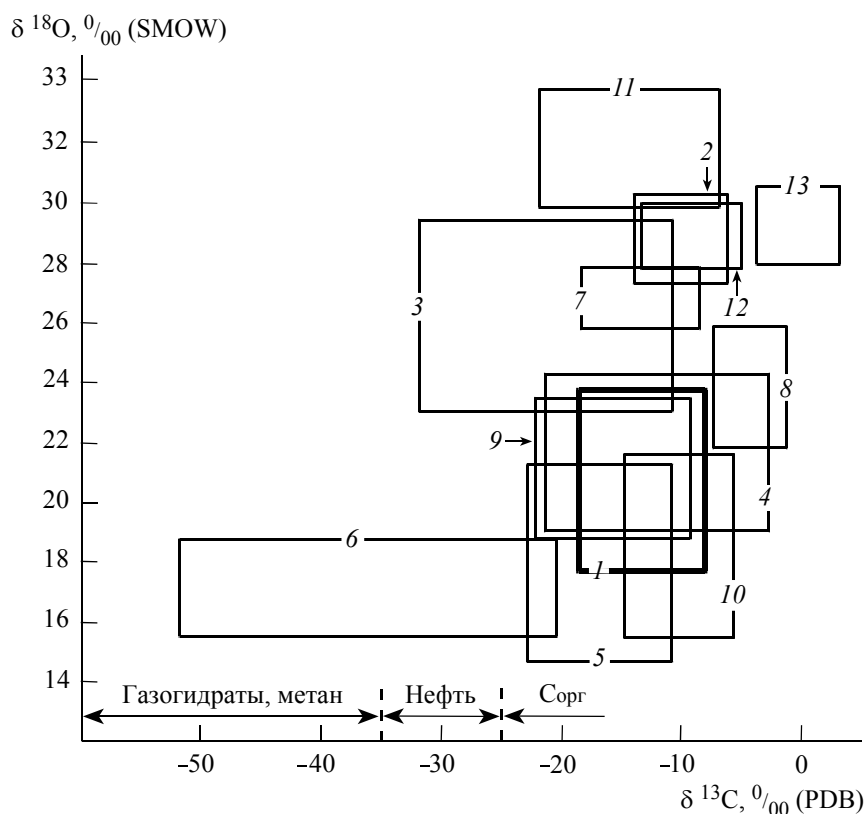


Рис. 28. Соотношение изотопного состава углерода и кислорода в карбонатах из марганцевых отложений осадочных и гидротермально-осадочных месторождений

Месторождения марганца: 1 – Парнокское, Полярный Урал, Россия; 2 – Никопольское, Украина; 3 – Чиатурское, Грузия; 4 – Усинское, Кузнецкий Алатау, Россия; 5 – Кызыл-Таш, Биккуловское, Кусимовское, Южный Урал, Россия; 6 – Южно-Файзулинское, Южный Урал, Россия; 7 – Моланго, Мексика; 8 – месторождения района Пенганга, Индия; 9 – Таожянг, Китай; 10 – месторождения Восточных Карпат, Румыния; 11 – Уркут, Венгрия; 12 – марганцевоносные осадки Готландской впадины, Балтийское море; 13 – «нормальные» осадочные карбонаты. Источники информации: 1 – наши данные (Брусницын и др., 2014); 2–6 – В. Н. Кулешов, А. И. Брусницын (2005); 7 – П. Окита с соавторами (Okita e. a., 1988); 8 – Дж. Гютзмер, Н. Бейкез (Gutzmer, Beukes, 1998); 9 – Делиан Фан с соавторами (Delian Fan e. a., 1992); 10 – М. Муртеану с соавторами (Munteanu e. a., 2004); 11 – М. Полгари (Polgari, 1993a); 12 – Х. Хюкриед и Д. Мейчнер (Huckriede, Meischner, 1996).

Значения $\delta^{18}\text{O}$ карбонатов из пород Парнокского месторождения (от 17.3 до 23.9‰) ниже, чем в диагенетических карбонатах, но довольно типичны для минералов метаморфического (или метасоматического) происхождения (Кулешов, 2001в, 2013; Hoefs, 2009). Скорее всего, изотопный состав кислорода изученных карбонатов сформировался в ходе обменных реакций при захоронении и метаморфизме рудоносных толщ. Это предположение хорошо согласуется с результатами минералогических исследований: признаки метаморфогенных преобразований отчетливо проявлены как в минеральном составе, так и в структурно-текстурных особенностях марганцевых руд. В то же время на месторождении не обнаружены следы интенсивной метасоматической переработки осадочных толщ, сопровождавшейся масштабным перемещением вещества в крупных блоках породы. Наблюдается лишь локальное развитие гидротермально-метасоматических прожилков, приуроченных к участкам тектонических деформаций рудных залежей. Характер распределения величин $\delta^{18}\text{O}$ (см. рис. 27) дает основание предположить, что карбонаты Парнокского месторождения кристаллизовались в относительно узком температурном интервале при участии флюидов с определенным изотопным составом кислорода. Резкие различия в распределении значений $\delta^{18}\text{O}$ в рудах и вмещающих породах не установлены.

Таким образом, полученные минералогические наблюдения свидетельствуют об диагенетическом происхождении карбонатов марганца за счет исходных оксидных фаз, а изотопные данные указывают на то, что главным источником необходимой для образования родохрозита углекислоты являлось органическое вещество осадка. Реакция оксидов и гидроксидов Mn^{3+} и Mn^{4+} с органическим веществом приводила к восстановлению марганца до Mn^{2+} и одновременному окислению $\text{C}_{\text{орг}}$ до HCO_3^- . При взаимодействии этих компонентов формировался родохрозит. Все эти процессы хорошо изучены в физико-химическом, биогеохимическом и минералогическом отношениях (Froelich e. a.,

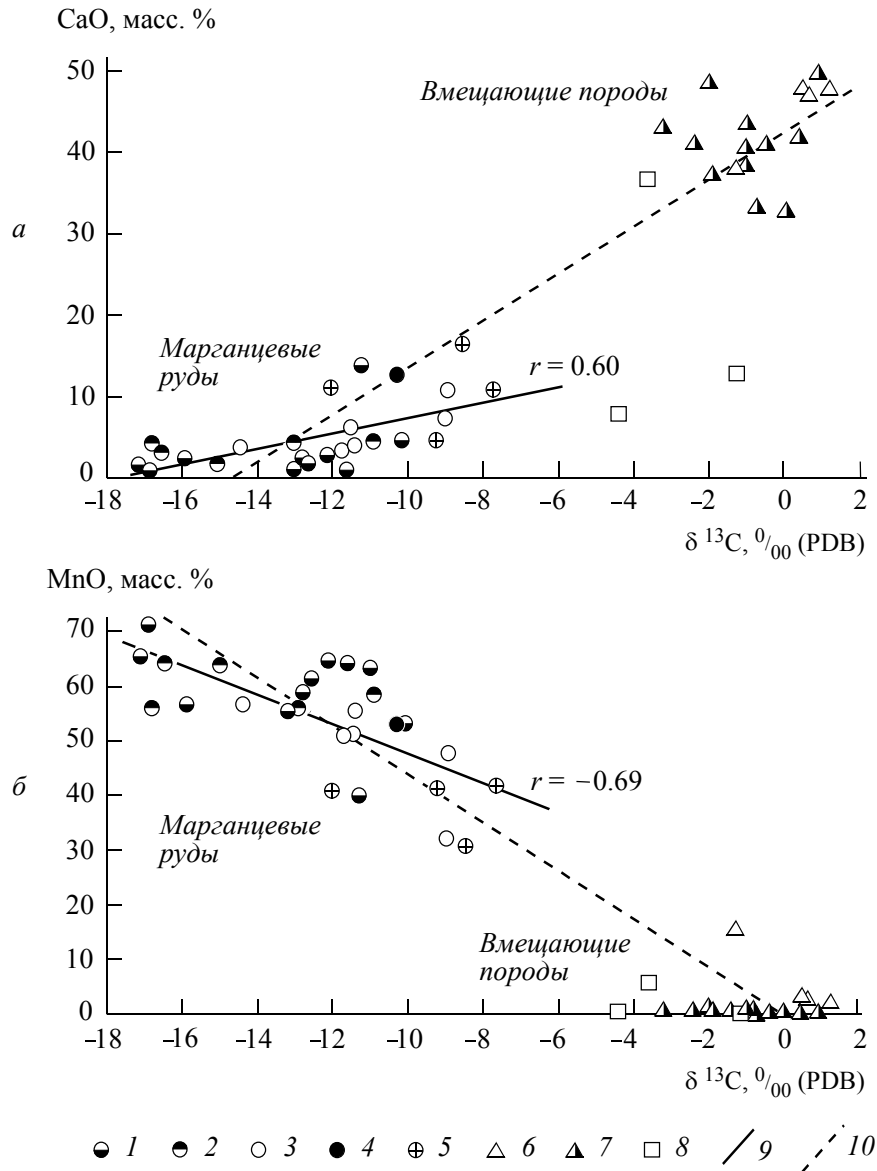
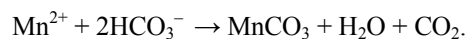
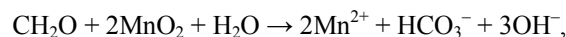
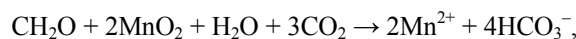


Рис. 29. Зависимость изотопного состава углерода карбонатов от содержания в породах кальция (а) и марганца (б) 1–5 – марганцевые руды: 1, 5 – карбонатные и силикатно-карбонатные участка Магнитный-1, 2 – карбонатные и силикатно-карбонатные участка Магнитный-2, 3 – карбонатные и силикатно-карбонатные участков Восточный-2 и Восточный-4, 4 – оксидно-карбонатные участка Магнитный-1; 6–8 – вмещающие породы участка Магнитный-1: 6, 7 – известняки, 8 – углеродистые сланцы; 9, 10 – линии регрессии: 9 – для марганцевых руд, 10 – для всех пород месторождения. Источники информации: 1–4, 6 и 8 – наши данные (Брусницын и др., 2014), 5 и 7 – М. А. Шишкин, Н. Н. Герасимов (1995). Сплошной показана линия регрессии для марганцевых руд, пунктиром – для всех пород месторождения. r – коэффициенты корреляции для марганцевых руд.

1979; Berner, 1980; Okita e. a., 1988; Polgari, 1993b; Maynard, 2003; Konhauser, 2007). Схематично их можно представить в виде уравнений



Обращает на себя внимание тот факт, что по сравнению с вмещающими породами марганцевые руды характеризуются сопоставимыми или даже более низкими содержаниями органического углеродистого вещества, но одновременно существенно более высокими концентрациями окисленного изотопно-легкого (биогенного) углерода в составе карбонатов. Значение $\Delta \delta^{13}\text{C}_{\text{карб}} = (\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}})_{\text{породы}} - (\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}})_{\text{руды}}$ варьирует от 4.5 до 18.3‰, составляя в среднем примерно 10‰. Причем резкий контраст в изотопном составе углерода карбонатов сохраняется даже в случаях тонкого переслаивания руд с

известняками и сланцами, когда толщина отдельных слоев равна 1–3 см. Карбонаты марганцевых руд всегда обогащены легким изотопом углерода, а вмещающих пород – тяжелым (см. рис. 27). Аналогичные соотношения величин $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$ известны и на других месторождениях марганца (Okita e. a., 1988; Gutzmer, Beukes, 1998; Кулешов, 2001a).

Такое распределение изотопов углерода карбонатов вполне закономерно и легко объясняется. Как известно (Froelich e. a., 1979; Berner, 1980; Coleman, 1985; Polgari, 1993b; Emerson, Hedges, 2003; Konhauer, 2007), оксиды и гидроксиды Mn^{3+} и Mn^{4+} являются очень мощными окислителями органического вещества, энергетически более эффективными, чем, например, оксиды и гидроксиды Fe^{3+} или сульфат-ионы (табл. 26, рис. 30). Высокие содержания оксидов марганца в рудоносном осадке способствовали активному окислению органического вещества до углекислоты, а одновременное резкое увеличение концентрации Mn^{2+} в поровом растворе приводило к образованию родохрозита и других Са–Mn карбонатов. В результате присутствующее в марганцевоносных отложениях органическое вещество практически полностью «выгорало», а содержащийся в нем изотопно-легкий углерод концентрировался в карбонатах. В то же время в илах, лишенных оксидов марганца («фоновых осадках»), запас потенциальных окислителей органического вещества (реакционно-способные соединения железа, сульфат-ион иловых вод и т. п.) был относительно низким. Отсюда даже при избытке в осадке органического вещества доля вырабатываемой в ходе диагенеза биогенной углекислоты была значительно ниже, чем в марганцевоносных отложениях. Органическое вещество в безрудных осадках сохранялось преимущественно в виде твердых углеродистых соединений. Причем, судя по обилию в углистых сланцах пиритовой вкрапленности, главным окислителем органического вещества в данном случае являлся сульфат-ион иловых вод. В то же время крайне низкие содержания пирита в марганцевых рудах свидетельствуют о низкой интенсивности процессов сульфат-редукции в рудных осадках. Основными окислителями органического вещества здесь были оксиды марганца.

Таблица 26

Энергетический эффект микробных реакций окисления органического вещества в толще осадка

| Процессы | Реакции | ΔG° , кДж/моль |
|--|--|-----------------------------|
| <i>Аэробная (оксидная) обстановка. Присутствует свободный кислород</i> | | |
| Аэробное дыхание | $\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ | –475 |
| <i>Субаэробная (субоксидная) обстановка. Отсутствует свободный, но присутствует связанный кислород</i> | | |
| Денитрификация | $5\text{CH}_2\text{O} + 4\text{NO}_3^- \rightarrow 2\text{N}_2 + 4\text{HCO}_3^- + \text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ | –448 |
| Редукция марганца | $\text{CH}_2\text{O} + 2\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 3\text{CO}_2 \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 4\text{HCO}_3^-$ | –349 |
| Редукция железа | $\text{CH}_2\text{O} + 4\text{Fe}(\text{OH})_3 + 7\text{CO}_2 \rightarrow 4\text{Fe}^{2+} + 8\text{HCO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$ | –114 |
| Редукция сульфата | $2\text{CH}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{S} + 2\text{HCO}_3^-$ | –77 |
| <i>Анаэробная (аноксидная) обстановка. Отсутствует и свободный, и связанный кислород</i> | | |
| Метаногенез | $2\text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$ | –58 |

Примечание. Значения стандартной свободной энергии реакций ΔG° даны по Р. Бернеру (Berner, 1980).

Кроме того, марганцевоносные и безрудные отложения могли различаться также по составу органического вещества и его реакционной способности. Вполне вероятно, что условия накопления марганцевых отложений были благоприятны и для одновременного массового развития специфического биологического сообщества (бактериальных матов?). Это предположение отчасти подтверждается находкой в карбонатных рудах реликтов биоморфных (предположительно бактериальных) структур (Зыкин, Ерохин, 2003). Иными словами, осадочные оксиды марганца служили «питательной средой» для появления и интенсивного размножения микроорганизмов. Не исключено также, что осаждение из морской воды твердых фаз марганца было следствием циклического развития бактериальных колоний. Но в любом случае очевидна существенная роль биогеохимических процессов в формировании марганцевых осадков. В то же время фоновое осадконакопление не сопровождалось столь активным бактериальным взаимодействием, органическое вещество в них захоранивалось относительно слабо измененным.

Из вышесказанного вытекает еще один важный вывод. Контрастное распределение значений $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$ в породах рудоносной толщи создавалось еще на стадии диагенеза и в дальнейшем не происходило интенсивного обмена изотопами углерода между карбонатами из различных частей продуктивного разреза.

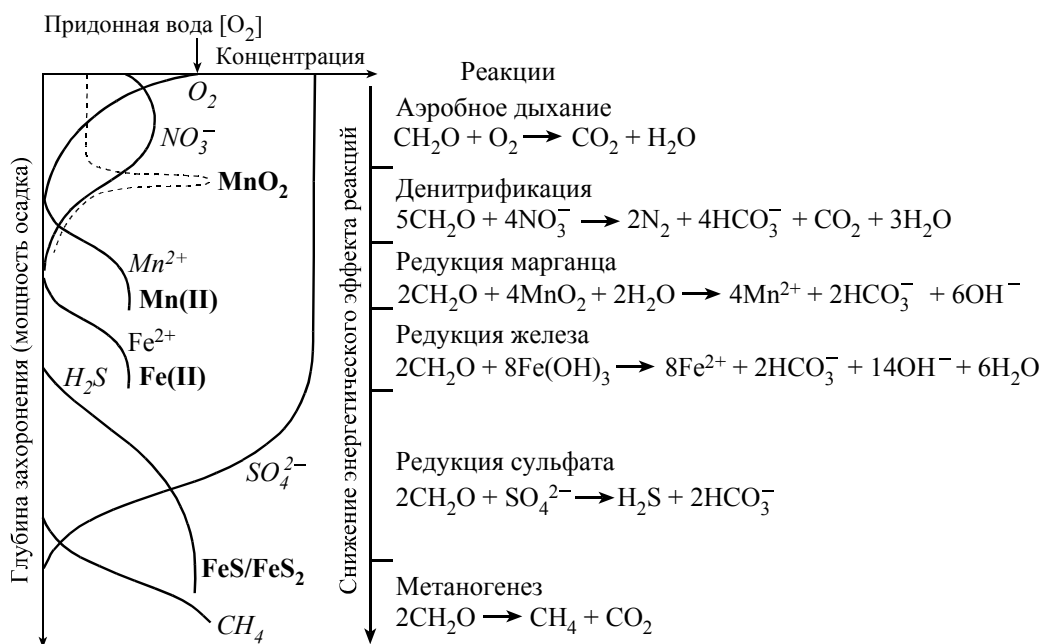


Рис. 30. Идеализированная схема последовательности микробных реакций окисления органического вещества в толще осадка (по К. Конхаузеру (Konhauser, 2007) с упрощениями)
 Курсивом выделены растворенные компоненты поровых вод, жирным – компоненты твердых фаз.

Полученные нами величины $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ для парнокских карбонатов очень близки к результатам предыдущих исследований (Шишкин, Герасимов, 1995; Силаев, Ширяева, 1997; Юдович и др., 1998; Герасимов, 2000; Зыкин, 2002; Силаев, 2008), потому их можно считать твердо установленными. Вместе с тем предложенная предшественниками интерпретация изотопных данных вызывает возражения.

Прежде всего изотопный состав родохрозита Парнокского месторождения является типичным для карбонатов марганцевых руд осадочного и/или гидротермально-осадочного генезиса (см. рис. 28). Поэтому утверждение, что изотопный состав марганцевых карбонатов Парнокского месторождения «характеризуется экстремально облегченным углеродом, не имеющим аналогов среди изученных карбонатных генотипов» (Силаев, Ширяева, 1997, с. 391; Силаев, 2008) не имеет под собой реальных оснований. Следовательно, базирующиеся в том числе и на этом утверждении выводы о гипергенном происхождении карбонатных и силикатно-карбонатных руд Парнокского месторождения нуждаются в пересмотре. Ни геологические, ни петрографические данные, ни тем более результаты изотопных анализов углерода и кислорода карбонатов не подтверждают столь экстравагантную гипотезу.

Предположение Я. Э. Юдовича с соавторами (Юдович и др., 1998; Герасимов, 2000) о наличии в составе марганцевых карбонатов углерода эндогенного происхождения также требует ревизии. Действительно, значения $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в изученных нами карбонатах сопоставимы с соответствующими характеристиками некоторых глубинных объектов, например жильных гидротермальных месторождений (Hoefs, 2009). Но одного этого явно недостаточно для обоснования эндогенной природы углерода парнокского родохрозита. Когда рудовмещающие отложения и сами руды содержат рассеянное органическое вещество, нет необходимости привлекать какие-либо внешние источники изотопно-легкого углерода для объяснения генезиса марганцевых карбонатов. Очевидно, что в процессе литогенеза неизбежно происходила частичная редукция захороненного в осадке органического вещества, в результате чего в поровые растворы поступала обогащенная ^{12}C углекислота. Именно она и концентрировалась в составе карбонатов марганца. Поэтому в данном случае влияние эндогенного источника углерода (даже если оно и было) трудно доказуемо.

Предложенная в настоящей работе интерпретация изотопных данных близка к выводам Н. Н. Зыкина (2002) об аутигенном происхождении марганцевых карбонатов и биогенной природе сконцентрированного в них углерода. Но вместе с тем мы не можем согласиться с его утверждением о том, что органическое вещество поступало в осадки в основном в результате сноса с континентов. Сами по себе изотопные данные не дают для такого заключения достаточных оснований. Кроме того, в составе «черных сланцев» доминирует «сапропелевое» органическое вещество, происходящее из останков обитателей морских экосистем (планктона, бактериальных матов и т. п.) (Юдович, Кетрис, 1988),

содержание «гумусового» органического вещества континентального происхождения в этих отложениях ограничено. К тому же по сравнению с «сапропелевым» «гумусовое» органическое вещество обладает меньшей реакционной способностью и, следовательно, не столь активно участвует в процессах литогенеза морских осадков (Konhauser, 2007).

В заключение отметим, что родохрозит устойчив в широком диапазоне условий (рис. 31) и может сосуществовать как с гематитом и магнетитом, так и с сидеритом. В то же время по сравнению с родохрозитом поле стабильности сидерита значительно меньше, оно смещено в область более низких значений Eh и более высоких концентраций углекислоты в растворе (рис. 32). Ассоциация сидерита с оксидами марганца невозможна. Если в исходных, содержащих углеродистое органическое вещество отложениях присутствуют и марганец, и железо, то при их захоронении первым образуется родохро-

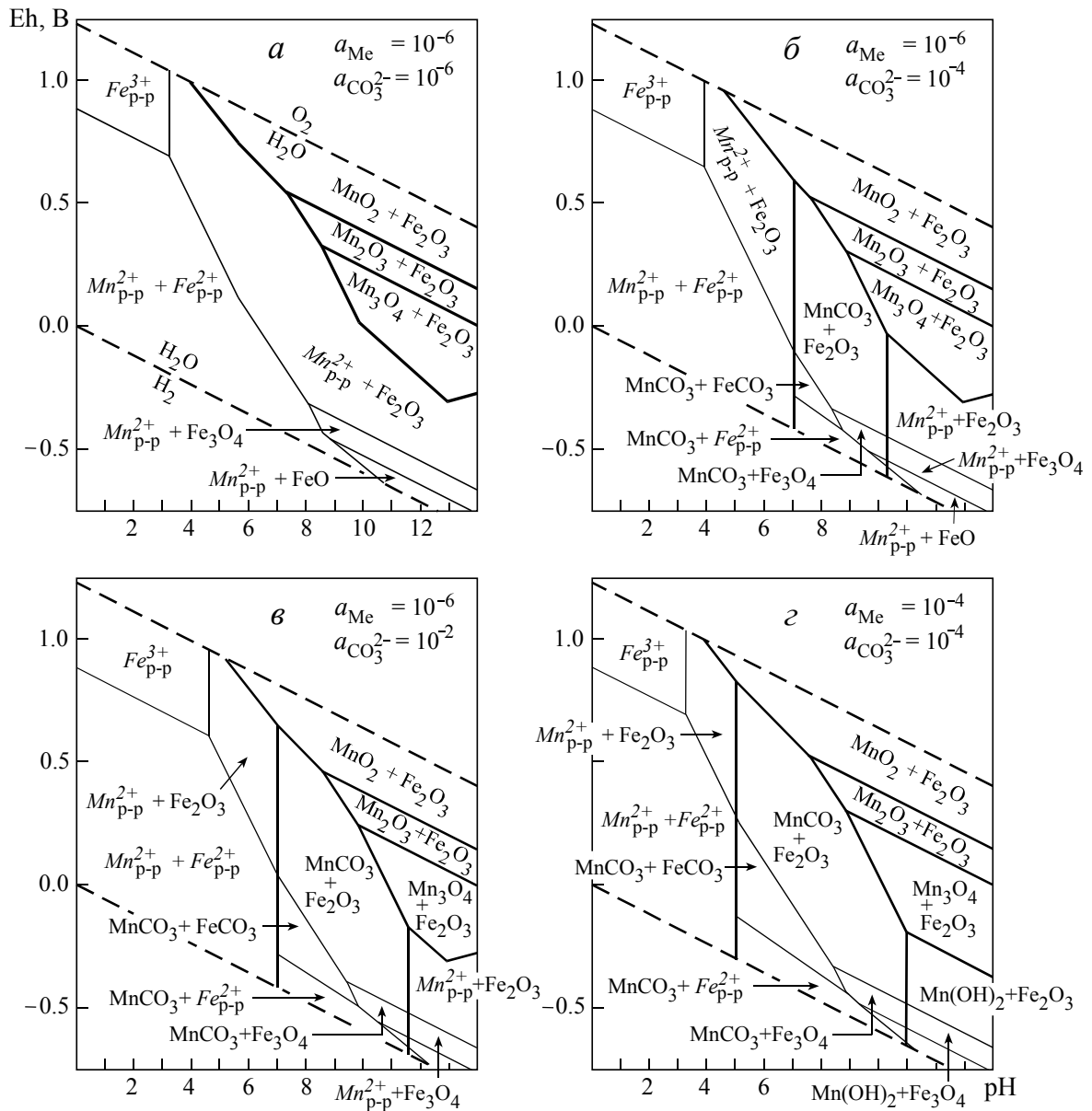


Рис. 31. Eh–pH диаграмма устойчивости соединений железа и марганца

Диаграмма построена Е. Н. Перовой с использованием программы GWB, включающей встроенную базу термодинамических данных thermo.dat. Диаграммы а–г рассчитаны для $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 1$ бар и разных концентраций растворенных металлов (a_{Me}) и углекислоты ($a_{\text{CO}_3^{2-}}$). Диаграмма а отражает условия седиментации рудного вещества, диаграммы б–г – различные варианты

диагенеза: последовательность диаграмм от б до г в первом приближении соответствует увеличению степени преобразования (глубины погружения) осадка. Светлым шрифтом показаны твердые фазы, курсивом – компоненты раствора, жирными линиями – границы полей стабильности растворенных частиц и твердых фаз марганца, тонкими – железа. Минералы: MnO_2 – пиролюзит, Mn_2O_3 – биксбиит, Mn_3O_4 – гаусманнит, MnCO_3 – родохрозит, Fe_2O_3 – гематит, Fe_3O_4 – магнетит, FeO – вюстит, Fe_3CO_3 – сидерит.

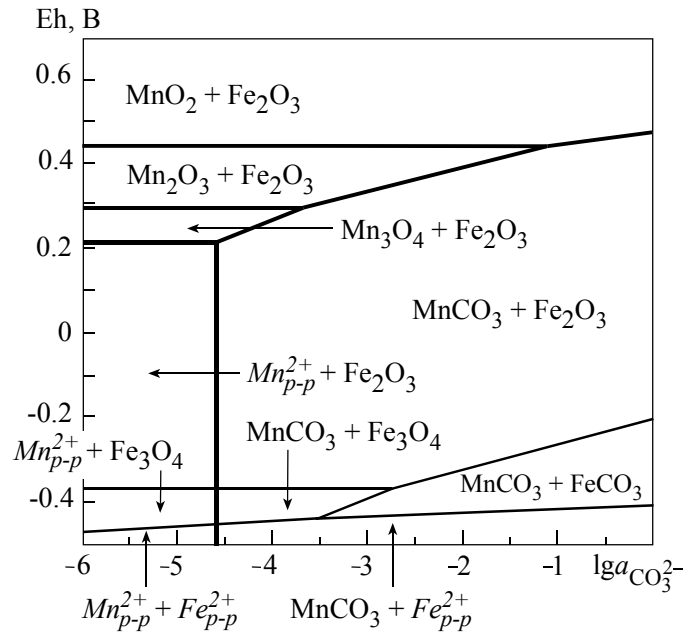


Рис. 32. Eh- $\lg a_{\text{CO}_3^{2-}}$ диаграмма устойчивости соединений железа и марганца

Диаграмма построена Е. Н. Перовой с использованием программы GWB, включающей встроенную базу термодинамических данных thermo.dat. Параметры диаграммы: $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 1 \text{ бар}$, $\text{pH} = 9$, активности металлов приняты как 10^{-6} , уголекислоты – 10^{-6} . Светлым шрифтом показаны твердые фазы, курсивом – компоненты раствора, жирными линиями – границы полей стабильности растворенных частиц и твердых фаз марганца, тонкими – железа. *Минералы*: MnO_2 – пиролюзит, Mn_2O_3 – биксбит, Mn_3O_4 – гаусманнит, MnCO_3 – родохрозит, Fe_2O_3 – гематит, Fe_3O_4 – магнетит, Fe_3CO_3 – сидерит.

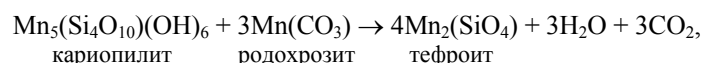
зит, а железо сохраняется в оксидной форме (см. рис. 30). При исчерпании марганца, но сохранении запаса органического вещества появляется возможность для кристаллизации сидерита. Наличие сидерита свидетельствует не только об избыточных количествах органического вещества (источника CO_2) в осадке, но и о том, что его диагенез протекал в относительно изолированных условиях, при которых не было активного оттока уголекислоты из системы. Итоговый же состав карбонатов зависит от локальных соотношений в исходных отложениях Mn, Fe и $\text{C}_{\text{орг}}$. При захоронении рудоносных осадков Парнокского месторождения концентрация уголекислоты в поровом растворе, как правило, не достигала уровня, необходимого для кристаллизации сидерита. Поэтому основная масса железа на месторождении концентрируется в форме магнетита, а сидерит имеет очень ограниченное распространение. Исключение составляет лишь участок Восточный-4, где небольшие по размеру рудные тела залегают в максимально насыщенных органическим веществом углисто-глинистых сланцах. Руды здесь содержат и железо, и марганец, а в их составе присутствует карбонат промежуточного Fe-Mn состава.

Образование силикатов марганца. Многочисленные силикаты кристаллизуются в марганцевых отложениях при повышении температуры и давления. Трудно сказать, с какого конкретно температурного порога в рудоносных осадках происходит массовое зарождение силикатов. Но уже к PT -параметрам цеолитовой и пренит-пумпеллиитовой фаций метаморфизма подавляющее большинство силикатов марганца является устойчивым. Среди них в том числе и такие минералы, которые традиционно относят к продуктам глубокого метаморфизма, например тефроит, родонит, спессартин и др. Однако анализ собственных и литературных материалов показал, что для образования этих и многих других минералов не требуются чрезмерно высокие температуры. Кристаллизация силикатов марганца возможна уже на ранних ступенях метаморфизма или даже на предметаморфических стадиях литогенеза. Одним из самых ярких подтверждений этого служит Парнокское месторождение, приуроченное к слабо измененным осадочным породам. Другими примерами образования силикатов марганца в ходе низкоградного метаморфизма являются месторождения Южного Урала, Пай Хоя, Калифорнии, Альп, Японии и других регионов (Ваганабе и др., 1973; Abrecht, 1989; Lucchetti, 1991; Flohr, Huebner, 1992; Huebner e. a., 1992; Nakagawa e. a., 2009; Брусницын, 2009, 2013а, 2013б; Старикова, 2011).

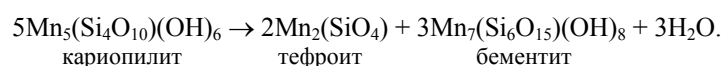
Характерными особенностями слабометаморфизованных марганцевых пород являются большое видовое разнообразие и высокие содержания водосодержащих силикатов. Так, в марганцевых мета-

Точные *PTX*-условия протекания данной реакции пока нельзя определить методами физико-химических расчетов, поскольку для кариопилита неизвестны термодинамические константы. Однако порядок температур можно оценить, опираясь на данные для железистого аналога кариопилита – гриналита. Ассоциация гриналита с кварцем устойчива до температур порядка 175 °С (см. рис. 26). Видимо, близкими значениями ограничивается и существование кариопилит-кварцевого парагенезиса. Во всяком случае, в *PT*-условиях прениит-пумпеллиитовой фации парагенезис кариопилита с кварцем теряет свою стабильность и вытесняется ассоциациями кариопилит + пироксмангит (родонит) и пироксмангит (родонит) + кварц. Но сказанное относится только к наиболее распространенному в природе кариопилиту с низкими содержаниями элементов-примесей (Fe, Mg, Al). В то же время обогащенный алюминием, железом и магнием кариопилит не реагирует с кварцем, как минимум, до температур порядка 200–260 °С. Ярким примером этой закономерности служат породы Южно-Файзулинского месторождения на Южном Урале (Брусницын, 2006, 2013б).

Помимо взаимодействия с кварцем, для кариопилита характерны и другие преобразования, протекающие при повышении температуры. Хорошо фиксируется кристаллизация в кариопилитовой матрице тефроита и близких к нему по составу гумитов (сонолита, аллеганита и риббеита). Этот процесс мог осуществляться либо в результате взаимодействия кариопилита с родохрозитом:

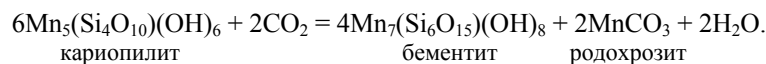


либо при разложении непосредственно кариопилита, например по схеме

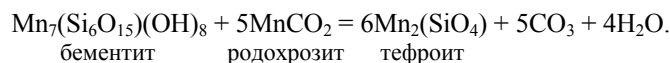


Скопления плохоокристаллизованных зерен тефроита с пластинчатыми индивидами бементита часто наблюдаются в кариопилитовой матрице.

В кариопилитовых агрегатах постоянно фиксируются неправильные по форме обособления («гнезда») и секущие прожилки позднего бементита. Образование этого минерала можно представить в виде реакции

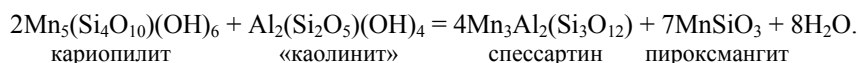
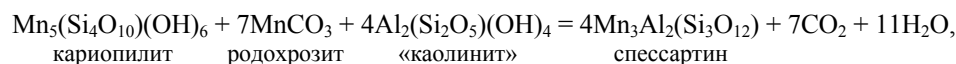


При снижении концентрации углекислоты в поровом растворе (что возможно, например, на участках деформаций пород) возможно протекание реакции



В итоге устойчивыми будут ассоциации бементита с тефроитом и тефроита с родохрозитом.

Один из самых характерных на Парнокском и других месторождениях – парагенезис спессартина с кариопилитом. Необходимой предпосылкой для образования спессартина является присутствие в марганцевоносном осадке минералов алюминия, для осадочных пород это слоистые силикаты глины (каолинит, монтмориллонит, хлориты, гидрослюда и т. п.). Трансформация смектитов при повышении температуры приводит к появлению Mn–Al–Si минералов, прежде всего спессартина. Вероятная схема процесса такова:



При низких содержаниях глинистого материала («каолинита») в породе он полностью расходуется в ходе реакций типа приведенных выше и дает начало ассоциациям спессартин + кариопилит + родонит (в модельной реакции пироксмангит) и спессартин + кариопилит + родохрозит (рис. 33, а). Если одновременно реализуются реакции кариопилита с родохрозитом, то в рудах появляются также ассоциации спессартина с тефроитом (и/или гумитами): спессартин + родохрозит + тефроит (± риббеит и др.) и спессартин + кариопилит + тефроит (± риббеит и др.) (рис. 33, б). Возможно, замещение глинистых фаз спессартином происходило многоступенчатым путем с формированием на промежуточном этапе гидратированных Mn–Al–Si минералов, например сурсассита, оттренита и карфолита, и последующим вытеснением этих силикатов гранатом. Такая цепочка трансформаций известна в природе (Reinecke, 1986; Theye e. a., 1994, 1996; Nyame, 2001). Но на Парнокском месторождении подобные процессы, даже если они имели место, трудно доказуемы. В любом варианте линзовидно-слоис-

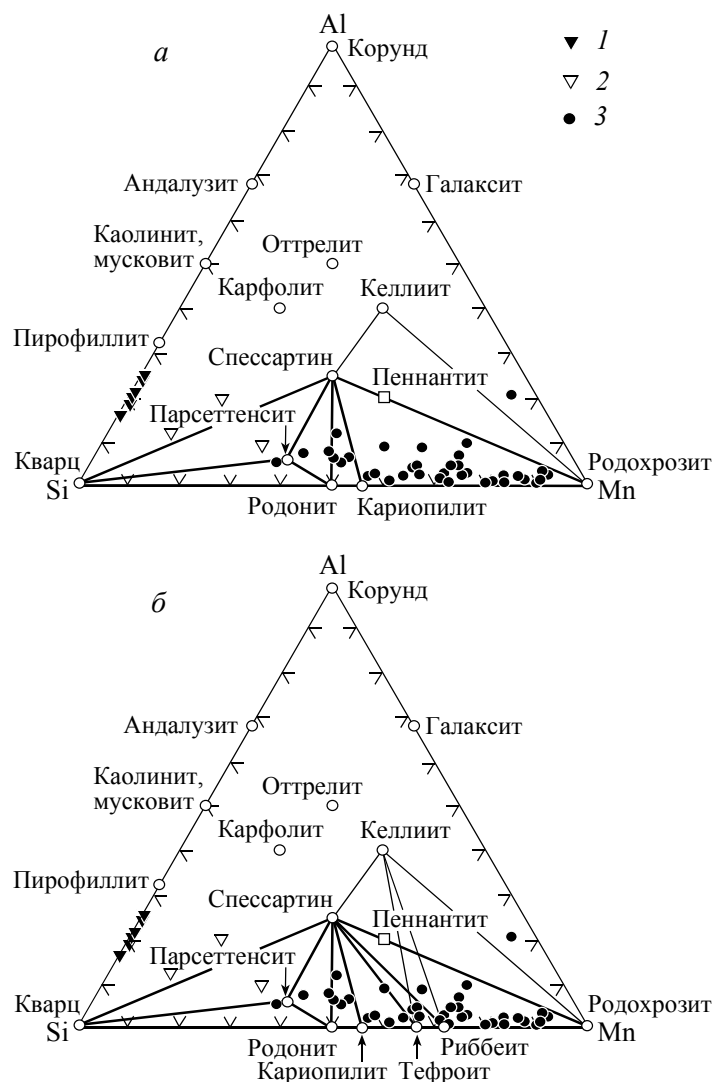


Рис. 33. Минералы системы Mn–Al–Si

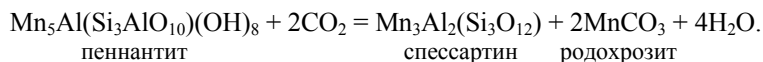
Приведены варианты диаграмм, иллюстрирующих ассоциации без участия тефроянта и гумитов (а) и с их участием (б). Линиями соединены минералы, ассоциирующие в марганцевых рудах Парнокского месторождения: жирными отмечены главные, наиболее распространенные в рудах парагенезиса минералов, тонкими – редкие. Не соединены линиями точки минералов, возможно, принимающие участие в реакциях образования спессартина. Белым квадратом отмечен состав химически чистого (без примеси магния) пеннантита, не устойчивого в изученных рудах. 1–3 – точки составов пород Парнокского месторождения: 1 – уллеродистые глинисто-кремнисто-известковистые сланцы, 2 – известняки, 3 – марганцевые руды.

тая форма выделений, повышенные концентрации алюминия (а также магния, титана, калия, циркония в составе второстепенных и акцессорных минералов – пирофанита, титанита, хлорита, стильпно-мелана, парсеттенсита, циркона и др.), тонкополосчатые микротекстуры спессартин-кариопилитовых агрегатов свидетельствуют об их образовании именно за счет глинистого компонента осадка, а не как-то иначе. Показательно также, что ассоциирующий со спессартином кариопилит обогащен примесями алюминия и магния.

Известны попытки синтезировать спессартин за счет реакции «марганцевого хлорита» и кварца (Hsu, 1968). Кристаллизация спессартина осуществлялась при $P = 0.5$ кбар и $T = 340$ °С, с увеличением давления до 1 кбар температура возрастала до 400 °С и далее увеличивалась в пропорции 10 °С на 1 кбар. Однако в проведенной серии опытов не удалось воспроизвести обратную реакцию (распад спессартина). Поэтому полученные оценки температур кристаллизации спессартина следует рассматривать как завышенные относительно равновесных величин. Из минералогических данных по Парнокскому месторождению, а также по марганцевоносным метаосадкам Южного Урала, Бельгии, Ганы, Калифорнии и других регионов (Flohr, Huebner, 1992; Theye e. a., 1996; Nyame, 2001; Брусницын, 2009, 2013б) следует, что спессартин может кристаллизоваться при температурах, почти на 100 °С более низких, чем предсказанные в эксперименте.

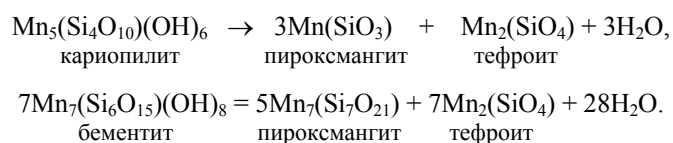
За счет минералов глин в редких случаях происходило образование келлиита. Условия кристаллизации этого минерала рассмотрены нами ранее (см. гл. 3).

Еще один характерный элемент глин – магний – в ходе литогенеза концентрируется преимущественно в составе хлоритов (марганцевого клинохлора и содержащего магний пеннантита). В качестве второстепенного минерала хлориты установлены во многих ассоциациях, но основная их масса закономерно сосредоточена в спессартин-кариопилитовых скоплениях. При высоких концентрациях углекислоты в поровом растворе химически чистый пеннантит становится неустойчивым:



Присутствие магния стабилизирует структуру хлорита. Поэтому в изученных породах присутствуют минералы промежуточного состава $(\text{Mg},\text{Mn})_5\text{Al}(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})(\text{OH})_8$ с преобладанием марганцевого клинохлора ($\text{Mg} > \text{Mn}$).

При дальнейшем увеличении *PT*-параметров кариопилит (и/или фриделит) и бементит становятся неустойчивыми и вытесняются ассоциацией пироксмангита (и/или родонита) с тефроитом:



Парагенезис пироксмангит (\pm родонит) + тефроит типичен для марганцевых отложений, испытавших зеленосланцевый и более глубокий метаморфизм (Брусницын, 2007, 2009, 2013б, и др.). В этих же *PT*-условиях ассоциация Mn–Mg хлорита с родохрозитом и/или родонитом (а также другими, не содержащими алюминий и магний силикатами) замещается на ассоциацию спессартина с марганцокуммингтонитом $\text{Mn}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_8\text{O}_{22})(\text{OH})_2$ или, если породы насыщены кальцием, как на Парнокском месторождении, с марганцевым тремолитом $(\text{Ca},\text{Mn})_2\text{Mg}_5(\text{Si}_8\text{O}_{22})(\text{OH})_2$ (рис. 34). Тогда при низкой концентрации магния и алюминия в породе хлориты исчезают из ее состава (Брусницын, 2000).

В целом в результате обобщения всех минералогических наблюдений восстанавливается цепочка преобразования марганец-кремнистого вещества по мере роста *PT*-параметров. Основные ее звенья таковы: в осадке присутствовала гелеобразная Mn–Si фаза, при ее литификации на стадии диагенеза формировался неотоцит, затем по нему развивался кариопилит, а далее за счет реакций с участием кариопилита кристаллизовались пироксмангит, родонит, тефроит и другие силикаты, наконец, в условиях зеленосланцевой фации на месте кариопилита формировалась ассоциация пироксмангит (\pm родонит) + тефроит. Одновременно минералы глин последовательно трансформируются в ассоциации с участием сначала спессартина и Mn–Mg хлорита, а затем спессартина и Mn–Mg амфибола.

Таким образом, изучение кариопилита и ассоциирующих с ним минералов позволяет сделать несколько важных генетических выводов.

Во-первых, удастся выявить присутствие в исходном осадке тонкодисперсной сильно обводненной Mn–Si фазы (геля, стекла и т. п.), количество которой может быть достаточно велико. Природа такого исходного протолита и условия его накопления пока еще плохо изучены. Однако минералогические данные со всей определенностью указывают на возможность его существования. Это предположение выдвигалось и предыдущими исследователями. В частности, сходные с нашими представления о генезисе кариопилита и ортосиликатов (тефроита, аллеганита и сонолита) ранее предполагались для марганцевых месторождений Францисканского комплекса в Калифорнии (Flohr, Huebner, 1992; Huebner e. a., 1992). Возможность образования кариопилита еще на самых ранних стадиях литогенеза и последующего его вытеснения родонитом и/или тефроитом рассматривалась для некоторых месторождений Японии (Ватанабе и др., 1973; El Rhazi, Hayashi, 2003; Nakagawa e. a., 2009).

Во-вторых, очевидно, что образование многих силикатов марганца происходит за счет последовательной трансформации именно Mn–Si протолита. По всей видимости, в ходе реакций осуществлялась структурная преемственность Mn–Si вещества: кремнекислородные сетки исходных фаз не разрушаются полностью, а разбиваются на фрагменты, которые в качестве «строительных блоков» входят в кристаллические решетки новых минералов. Так, при переходе кариопилита в родонит (или пироксмангит) кремнекислородный слой разбивается на цепочечные сегменты, в которые встраиваются дополнительные (SiO_4) -тетраэдры, «заимствованные» у кварца, и формируется структура пироксеноида. В ходе преобразования кариопилита в бементит происходит не уничтожение, а лишь относительно небольшая перестройка слоистой структуры, а избыток (SiO_4) -тетраэдров и (MnO_6) -октаэдров связывается в тефроит.

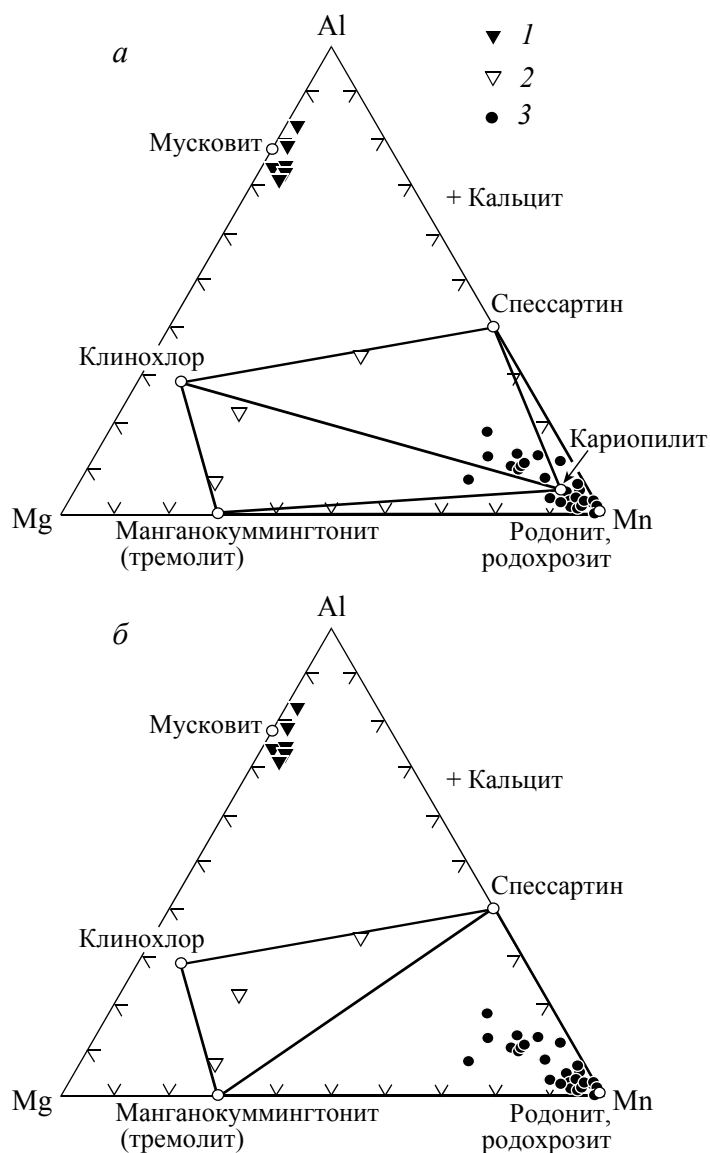


Рис. 34. Минералы системы Mn–Al–Mg

Приведены варианты диаграмм, иллюстрирующих ассоциации пренит-пумпеллиитовой (а) и зеленосланцевой (б) фаций метаморфизма. Для упрощения рисунков состав хлорита принят как соответствующий марганцевому клинохлору, кариопилита – разновидности, обогащенной алюминием и магнием, тремолита – марганцевой разновидности с соотношением $Mn : Mg = 2 : 5$; точка парсеттенсита, часто ассоциирующего со спессартином, не показана, так по соотношению $Mn : Al : Mg$ он очень близок к кариопилиту. 1–3 – точки составов пород Парнокского месторождения: 1 – углеродистые глинисто-кремнисто-известковистые сланцы, 2 – известняки, 3 – марганцевые руды.

Фазовые переходы происходят ступенчато в направлении все большего увеличения степени совершенства внутреннего строения силикатов. В последовательном ряду новообразованных минералов структуры создаются таким образом, чтобы со все более уменьшающимися энергетическими напряжениями компенсировать несоразмерность крупных (MnO_6)-октаэдров и мелких (SiO_4)-тетраэдров. Так, в строении неотокита установлены лишь отдельные незакономерно ориентированные блоки слоистой структуры (Clark e. a., 1978; Eggleton e. a., 1983). Кариопилит обладает сильно разупорядоченной серпентиноподобной структурой. Похожая кристаллическая структура и у бементита, но по сравнению с решеткой кариопилита она уже несколько менее дефектная, закономерный мотив в ней просматривается отчетливей. Подонит, пироксмангит и тефроит – силикаты с четко образованными цепочечными и островной структурами соответственно. По всей видимости, эти процессы энергетически более выгодны, чем кристаллизация силикатов путем реакций кремнезема с оксидами и/или карбонатами марганца. Отсюда и возможность появления силикатов марганца уже при относительно низких температурах метаморфизма.

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

Физико-химический анализ минеральных равновесий

Восстановительная обстановка литогенеза при резком дефиците кислорода в поровом растворе определяла устойчивость в рудах силикатов Fe^{2+} и Mn^{2+} , сосуществующих с магнетитом, гаусманнитом, кварцем и некоторыми другими минералами. Эта закономерность наглядно отражается на диаграммах в координатах температура–фугитивность кислорода. Для ключевых соединений железа такая диаграмма приведена на рис. 26, для минералов марганца – на рис. 35. На них видно, что при температуре 250 °С и давлении 2 кбар характерная для железных руд Парнокского месторождения ассоциация магнетита с гриналитом стабильна при $f_{\text{O}_2} < 10^{-45}$ бар. При тех же *PT*-параметрах один из главных минералов марганцевых руд – тефроит устойчив при $f_{\text{O}_2} < 10^{-23}$ бар, а выше этого уровня он разлагается с образованием браунита – силиката трехвалентного марганца $\text{Mn}^{2+}\text{Mn}^{3+}_6(\text{SiO}_4)_8\text{O}_8$. Тефроит является главным минералом-индикатором метаморфизма марганцевоносных отложений в восстановительных условиях (Брусницын, 2007, 2013б).

Железные руды Парнокского месторождения сложены преимущественно магнетитом, а силикаты и тем более карбонаты в них имеют резко подчиненное развитие. Трансформации минералов в ходе литогенеза здесь прослеживаются с большим трудом и поэтому детально нами не рассматриваются. Состав марганцевых руд значительно разнообразней и интересней. Как показано выше, минералогические наблюдения дают возможность проследить некоторые закономерности его преобразования. Полученные эмпирические данные удается интерпретировать, используя физико-химический метод парагенетического анализа фазовых равновесий (Коржинский, 1973; Kerrik, 1974; Булах, Кривовичев, 1985; Жариков, 2005). Такая работа была выполнена нами ранее и подробно отражена в специальных публикациях (Брусницын, 2006, 2013б). Поэтому здесь лишь кратко повторим основные выводы.

Главные закономерности фазовых преобразований в марганцевых рудах можно отразить в рамках относительно простой системы Mn-Si , включающей в себя восемь ведущих минералов марганцевоносных метасадков: неотокита, кариопилита, пироксмангита (как безкальциевого низкотемпературного аналога родонита), тефроита, риббеита, родохрозита, гаусманнита и кварца. Взаимоотношения между ними во многом контролируются реакциями дегидратации, а также реакциями с участием углекислоты. Наглядно это отражается на *T*– X_{CO_2} диаграмме. Причем, поскольку для трех из восьми перечисленных минералов (неотокита, кариопилита и риббеита) в настоящее время неизвестны термодинамические константы, то анализ минеральных равновесий целесообразно сначала провести на качественном уровне, а затем количественно рассчитать условия протекания некоторых реакций.

Модельная *T*– f_{CO_2} диаграмма приведена на рис. 36. Ключевыми на ней являются три реакции, последовательно протекающие при постепенном возрастании температуры и разграничивающие важнейшие стадии литогенеза (Брусницын, 2006). Первая – это реакция разложения неотокита на кварц и кариопилит; она отвечает верхней температурной границе диагенеза. Вторая – реакция кариопилита с кварцем с образованием пироксмангита. Выше линии этой реакции в породе существуют все метаморфогенные силикаты марганца. Третья – реакция разложения кариопилита на тефроит и пироксмангит – соответствует переходу от ассоциаций слабо метаморфизованных пород к ассоциациям интенсивно измененных отложений.

На *T*– X_{CO_2} диаграмме хорошо видна зависимость минеральных ассоциаций от концентрации углекислоты в поровом растворе. При самой низкой X_{CO_2} в породе устойчивы парагенезисы гаусманнита с силикатами. С ростом X_{CO_2} гаусманнит замещается родохрозитом и соответственно становятся стабильными ассоциации типа силикат + родохрозит. Для последних выполняется правило: если температура постоянна, то чем выше в силикате содержание марганца ($X_{\text{Mn}} = \text{Mn}/[\Sigma_{\text{катионов}}]$), тем при меньшей концентрации углекислоты в растворе возможно его сосуществование с родохрозитом. Например, в условиях низкоградного метаморфизма (при $T \approx 250$ °С) увеличение X_{CO_2} приводит к смене ассоциаций в следующем порядке: риббеит ($X_{\text{Mn}} = 0.71$) + родохрозит → тефроит ($X_{\text{Mn}} = 0.67$) + родохрозит → кариопилит ($X_{\text{Mn}} = 0.56$) + родохрозит → пироксмангит (родонит) ($X_{\text{Mn}} = 0.50$) + родохрозит. Наконец, при самых высоких значениях X_{CO_2} в породах развивается ассоциация родохрозита

ператур. Аналогичным образом появление тефроита за счет реакции пироксмангит + родохрозит также происходит при более высоких температурах по сравнению с реакциями, где участвует кариопилит.

Количественные расчеты положения линий моновариантного равновесия реакций родохрозит + кварц = пироксмангит и пироксмангит + родохрозит = тефроит показали (рис. 36, б), что в условиях низких температур ($T < 250$ °С) образование силикатов возможно только при ничтожной концентрации углекислоты в поровом растворе: для $P = 2$ кбар $X_{\text{CO}_2} < 0.00025$ ($\lg f_{\text{CO}_2} < -0.13$), увеличение давления до 3 кбар уменьшает требуемую X_{CO_2} почти в 2 раза.

Сопоставление минеральных ассоциаций на модельной T - X_{CO_2} диаграмме с теми, которые реально установлены в природе, позволяет сделать вывод о том, что иногда отдельные участки марганцевых залежей различаются не только по содержанию главных металлов (Mn и Si), но и по концентрации углекислоты в поровом растворе. В частности, на Парнокском месторождении в пределах единого рудного пласта сосуществуют ассоциации родохрозита с гаусманнитом, родохрозита с тефроитом, родохрозита с риббеитом, родохрозита с кариопилитом, а также изредка родохрозита с кварцем. Это возможно только при наличии более или менее устойчивого градиента концентраций углекислоты между смежными участками рудного тела. Иными словами, углекислота не могла полностью свободно мигрировать в пределах залежей и поэтому X_{CO_2} не выравнивалась во всем объеме рудного пласта. По всей видимости, это обуславливалось неоднородной пористостью пород и наличием в них плохо проницаемых глинистых прослоев, препятствующих свободной диффузии углекислоты. Локальные вариации X_{CO_2} в метаморфогенном растворе, скорее всего, изначально задавались неравномерным распределением в марганцевоносных осадках органического вещества. То есть с точки зрения физической химии, углекислота в данном случае проявляла свойства инертного компонента. Такой вывод справедлив и для других марганцевых месторождений, ранее он был обоснован нами и для объектов Южного и Среднего Урала (Брусницын, 2000, 2013б).

Модельная T - X_{CO_2} диаграмма позволяет наглядно представить последовательность минералообразования в неоднородных по составу марганцевых залежах по мере увеличения температуры. Исходным осадочным породам в выбранной системе соответствует левое нижнее поле, где устойчивы кварц, неотоцит и гаусманнит. В случае низкого содержания органического вещества (и, следовательно, небольших значений X_{CO_2} в поровом растворе) дальнейшее изменение минералогии руд протекает по варианту, показанному на диаграмме левой стрелкой (а). Результатом данного процесса являются гаусманнитсодержащие руды с риббеитом, тефроитом, кариопилитом, пироксмангитом и кварцем. Противоположный вариант, т. е. метаморфизм осадка с высоким количеством органического вещества, показан самой правой стрелкой (г). По такому сценарию еще в условиях низких температур гаусманнит вытесняется родохрозитом, затем происходит разложение неотоцита на кварц и родохрозит. Последняя ассоциация сохраняется устойчивой и при высоких температурах. Возникновение силикатов (пироксмангита, тефроита и др.) в данном варианте возможно только при значительных температурах, и чем выше мольная доля углекислоты в поровом растворе, тем при больших температурах появляются силикаты. Между этими крайними ситуациями возможны промежуточные варианты, два из которых показаны центральными стрелками (б и в). Сочетание всех вариантов и создает наблюдаемое минералогическое разнообразие марганцевых руд.

Поскольку образование многих силикатов происходило путем реакций декарбонатизации, то метаморфизм марганцевых залежей в целом должен сопровождаться удалением углекислоты из системы. В противном случае все реакции довольно быстро достигают равновесия и кристаллизация значительных количеств силикатов затрудняется или даже может совсем прекратиться. Поэтому, говоря об ограничении миграции углекислоты, мы имеем ввиду не весь объем рудных тел, а лишь их некоторые участки, между которыми сохранялся градиент X_{CO_2} .

Таким образом, помимо температуры и давления постседиментационное минералообразование в марганцевых рудах контролируется неравномерной концентрацией углекислоты в поровом растворе, которая во многом задается распределением в исходном осадке органического вещества.

З а к л ю ч е н и е

Основные результаты проведенных исследований сводятся к следующим:

1. Парнокское марганцевое месторождение приурочено к черносланцевым отложениям западного склона Полярного Урала. Район месторождения сложен слабометаморфизованными терригенно-карбонатными отложениями, сформированными в морском бассейне в обстановке пассивной континентальной окраины. Рудоносная толща образована чередованием углеродистых глинисто-кремнисто-известковистых сланцев, содержащих слои и линзы пелитоморфных известняков, железных и марганцевых руд. Руды являются нормальными членами осадочного разреза и развиваются сингенетично с вмещающими их породами. Несмотря на периодическую повторяемость в разрезе, смену друг друга по латерали и наличие непосредственных контактов между собой, руды очень контрастны по составу: железные практически не содержат марганца и, наоборот, марганцевые характеризуются низкими концентрациями железа.

2. Рудовмещающие сланцы и известняки представляют собой однородные тонкозернистые и тонкослоистые породы; они не содержат реликтов бентосной и другой фауны, обогащены рассеянным органическим веществом, для углеродистых разновидностей типична обильная пиритовая вкрапленность. Подобные отложения накапливаются на удалении от крупных участков суши (источника грубообломочного материала), при спокойном гидродинамическом режиме, в периодически возникающих анаэробных обстановках, сопровождающихся сероводородным заражением иловых и придонных вод. Такие обстановки обычно свойственны относительно замкнутым впадинам морского дна, в пределах которых ослаблена вертикальная циркуляция водных масс.

3. Железные руды по минералогии и строению крайне однообразны. В их составе резко преобладает магнетит, содержания которого составляют от 70 до 98 об.%, в качестве главных минералов присутствуют также силикаты железа – гриналит и ильваит. Текстура руд чаще всего однородная массивная, сформированная в результате быстрого накопления осадка. Значительно реже наблюдаются участки с неясно-полосчатыми, комковатыми, почковидно-колломорфными и брекчиевидными текстурами.

Марганцевые руды по минеральному составу подразделяются на группы, связанные друг с другом взаимными переходами: 1) оксидно-карбонатные (пирохроит-гаусманнит-родохрозитовые), 2) карбонатные (родохрозитовые); 3) карбонатно-силикатные (кариопилит-тефроит-родохрозитовые, родохрозит-спессартин-кариопилитовые, тефроит-кариопилит-родонитовые и др.). Все разновидности марганцевых руд представляют собой микро-, мелкозернистые породы, сохранившие реликты типично седиментогенно-диагенетических текстур: линзовидно-слоистых, конкреционных, стилолитовых и др. Вместе с тем в минеральном составе марганцевых руд четко отражены постседиментационные процессы: кристаллизация диагенетического родохрозита и метаморфогенных силикатов марганца (родонита, тефроита, спессартина и др.). С механическими деформациями залежей связано присутствие в рудах пльчатых, брекчиевидных, прожилково-сетчатых и тому подобных текстур.

В приповерхностных горизонтах месторождения формируются участки площадной и линейной зон окисления, сложенные преимущественно оксидами трех-, четырехвалентного железа и марганца. Гипергенные руды на месторождении развиты ограничено, основной объем продуктивных отложений состоит из метаморфизованных осадочных пород.

4. В составе неизмененных гипергенными процессами железных и марганцевых руд установлено 63 минеральных вида: 1 самородный элемент, 15 сульфидов и их аналогов, 10 оксидов и гидроксидов, 29 силикатов, 5 карбонатов, 1 сульфат и 2 фосфата. В работе приведена характеристика большинства минералов: особенности морфологии, физические свойства, химический состав, рентгенографические константы.

5. Судя по петрографическим признакам, постседиментационные процессы не сопровождались интенсивным перераспределением вещества ни в пределах отдельных рудных тел или даже их участков, ни тем более в масштабах месторождения. Химический состав пород рудоносной толщи в ключевых своих особенностях унаследован от состава исходных осадков.

По соотношению индикаторных элементов (Fe, Mn, Al, Ti) сланцы относятся к пелагическим осадкам, не содержащим избыточных концентраций железа и марганца, состав известняков соответ-

ствуется металлоносным осадкам, железистых отложений – рудоносным осадкам, а марганцевые занимают промежуточное положение.

Обращает на себя внимание то, что железные руды представляют собой почти исключительно хемогенные (Fe, Si) осадки, содержащие лишь самую минимальную примесь литогенного (Al, Ti) и карбонатного (Ca) материалов. Вероятнее всего, источником железа служили гидротермальные растворы, накопление металла осуществлялось быстро и непосредственно в области разгрузки гидротерм на поверхности морского дна. Другие варианты, например формирование железистых отложений либо с медленной скоростью, либо на удалении от гидротермального источника, либо за счет поступления железа в составе речных стоков, маловероятны. Во всех этих случаях рудоносные илы неизбежно разбавлялись бы тем или иным количеством фоновых терригенных и карбонатных осадков. Тесная ассоциация в разрезе месторождения пластов железных и марганцевых руд указывает на общий источник обоих рудных элементов.

Для рудоносных отложений характерны низкие концентрации микроэлементов-индикаторов терригенного материала (Hf, Nb, Th и Zr), а также тесно ассоциирующихся с ними Be, Cs, Rb, Ta, V, U, Y и REE. Одновременно все руды содержат избыточные относительно литогенного материала микроэлементы, прежде всего Pb, а также As, Ni, Sb, Sn, W и Zn. Отличительная черта железных руд – высокие концентрации Ge. Геохимия руд, с одной стороны, не противоречит гидротермально-осадочной модели генезиса данного объекта, но, с другой, – не служит прямым указанием на гидротермы, как на главный источник рудного вещества. Спектр микроэлементов марганцевых руд имеет много общего с современными отложениями как гидротермального, так и диагенетического происхождения. В то же время обращают на себя внимание повышенные концентрации свинца во всех породах Парнокского месторождения. В частности, средние содержания свинца в марганцевых рудах существенно выше, чем в современных седиментационно-диагенетических и гидротермальных конкрециях. Этот показатель роднит породы Парнокского месторождения с полиметаллическими рудами SEDEX и MVT типов, природа которых, как известно, гидротермальная.

По содержанию редкоземельных элементов (РЗЭ) глинисто-кремнисто-известковистые сланцы основного объема рудоносной толщи («фоновые осадки») сопоставимы со стандартными сланцами NASC. В спектре РЗЭ железных руд отмечается положительная европиевая аномалия, фиксирующая участие гидротермального раствора в образовании рудоносных отложений. Спектр РЗЭ в известняках, переслаивающихся с марганцевыми рудами, имеет слабые аномалии: положительную для европия и отрицательную для церия. Такой профиль РЗЭ характерен для рудного осадка, образующегося в зоне смешения гидротермальных растворов с морской водой. В карбонатных марганцевых рудах на фоне низких концентраций РЗЭ отчетливо проявляется положительная цериевая аномалия. Аналогичные конфигурации спектров РЗЭ установлены в марганцевых рудах других месторождений, локализованных в черносланцевых отложениях. Распределение РЗЭ в данном случае свидетельствует об изначальном накоплении растворенного марганца в анаэробных условиях.

6. С учетом геологической истории региона в формировании Парнокского месторождения выделяются три продолжительных этапа: накопление рудного вещества; захоронение и региональный метаморфизм продуктивной толщи, сопровождавшийся ее механическими деформациями; денудация и гипергенные изменения рудных залежей.

Источником железа и марганца являлись субмаринные гидротермы. Своеобразие генезиса изученного объекта заключается, как минимум, в двух особенностях. Во-первых, в развитии гидротермальной системы в пределах осадочного бассейна вне явной связи с какими-либо магматическими процессами. Во-вторых, в реализации рудогенеза в обстановке периодически возникающей стагнации придонных вод, на фоне образования осадочных толщ, содержащих рассеянное органическое вещество (черносланцевых отложений).

Рудоносные гидротермальные растворы формировались в толще терригенно-карбонатных отложений преимущественно за счет захороненных седиментационных вод. Возможно, что гидротермальная система была активизирована обновлением тектонических и магматических процессов в фундаменте осадочных формаций. Растворы выщелачивали железо, марганец и другие элементы из осадочных пород и выносили их на поверхность дна морского бассейна. Разгрузка растворов протекала в относительно замкнутой впадине-ловушке морского дна, где периодически возникала стагнированная обстановка, способствовавшая накоплению углеродистых илов – протолитов для черных сланцев. Здесь в результате изменения Eh–pH параметров рудное вещество дифференцировалось и осаждалось. В периоды же развития анаэробных условий величины Eh–pH придонных вод способствовали осаждению железа, но марганец удерживали в растворенном виде. При смене режима стагнации и обогащения придонных вод кислородом происходили окисление сконцентрированного в них марганца и перевод его в твердое состояние. Постепенно скапливаясь на дне впадины, тонкодисперсные минералы марганца формировали рудоносные осадки, в той или иной степени разбавленные веществом

фоновых отложений. Таким образом, вариации Eh–pH параметров среды приводили к дифференциации железа и марганца и накоплению контрастных по химическому составу рудоносных отложений.

Изначально осаждение железа и марганца, скорее всего, осуществлялось в форме их оксидов и гидроксидов. При последующих процессах диагенеза железо и марганец восстанавливались с образованием магнетита и родохрозита. Изотопные данные определенно указывают на то, что главным источником необходимой для возникновения карбонатов марганца углекислоты являлось окисленное органическое вещество осадка.

На стадии регионального метаморфизма при постепенном повышении температуры и давления в рудах кристаллизовались многочисленные силикаты. Максимальные *PT*-параметры метаморфизма – $T = 200\text{--}300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P \approx 2\text{--}2.7$ кбар. Уже в этих, относительно низкотемпературных условиях подавляющее большинство силикатов марганца является устойчивым. В том числе и такие минералы, которые традиционно относят к продуктам глубокого метаморфизма, например тефроит, родонит, спессартин и др. Однако в действительности для образования этих и многих других минералов не требуются чрезмерно высокие температуры. Кристаллизация силикатов марганца возможна уже на ранних стадиях метаморфизма или даже на предметаморфических стадиях литогенеза. Одно из самых ярких подтверждений этого – Парнокское месторождение, приуроченное к слабо измененным осадочным породам. Характерными особенностями слабометаморфизованных марганцевых пород являются большое видовое разнообразие и высокие содержания водосодержащих силикатов (кариопилита, фриделита, гриналита, бементита, пеннантита, клинохлора, парсеттенсита, стильпномелана и др.).

Минералогические реконструкции свидетельствуют, что с большой вероятностью в исходном осадке присутствовала сильно обводненная Mn–Si фаза (стекло, гель и т. п.). В процессе литогенеза она трансформировалась в силикаты. Основные звенья этого процесса таковы: на стадии диагенеза Mn–Si гель преобразовывался в неотокит, затем по неотокиту развивался кариопилит, а далее за счет реакций с участием кариопилита кристаллизовались пироксмангит, родонит, тефроит и другие силикаты, наконец, в условиях зеленосланцевой фации на месте кариопилита формировалась ассоциация пироксмангит (\pm родонит) + тефроит.

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

Л и т е р а т у р а

- Алексиев Б.* Неотокит из олигоценового марганцеворудного горизонта Варненского района // Минер. сб. Львов. геол. об-ва. – 1960. – № 14. – С. 208–214.
- Андрущенко П. Ф., Суслов А. Т., Гавашвили Н. В.* Марганцевые месторождения Тетрицкаройского рудного района Грузии // Вулканогенно-осадочные и гидротермальные марганцевые месторождения (Центральный Казахстан, Малый Кавказ, Енисейский кряж) / отв. ред. И. В. Витовская. – М.: Наука, 1985. – С. 115–172.
- Астахов А. С., Астахова Н. В., Сатарова В. В., Свиинников А. И., Грецкая Е. В., Ващенко Н. Г., Иванов М. В.* Осадконакопление и рудогенез во впадине Дерюгина (Охотское море). – Владивосток: Дальнаука, 2008. – 287 с.
- Барсанов Г. П.* О изоморфном ряде аксинита и новом минеральном виде севергенита // Труды Минер. музея АН СССР. – 1951. – Вып. 3. – С. 33–39.
- Батурин Г. Н.* Рудные ресурсы океана // Литология и полезные ископаемые. – 2000. – № 5. – С. 451–477.
- Батурин Г. Н., Дубинчук В. Т.* О составе железомарганцевых конкреций Рижского залива (Балтийское море) // Морская геология. – 2009. – № 1. – С. 121–130.
- Блажчишин А. И.* Марганец в позднечетвертичных отложениях Балтийского моря // Литология и полезные ископаемые. – 1982. – № 6. – С. 146–154.
- Блажчишин А. И.* Распределение марганца и ассоциирующих металлов в осадках стагнированной зоны Балтийского моря (готландский профиль) // Условия образования рудных месторождений. Труды VI Симпозиума МАГРМ. Тбилиси, 6–12 сент. 1982 г.: в 2 т. / отв. ред. Т. В. Джаналидзе. – М.: Наука, 1986. – Т. 2. – С. 734–741.
- Богданов Ю. А., Викентьев И. В., Леин А. Ю., Богданова О. Ю., Сагалевич А. М., Сивцов А. В.* Низкотемпературные гидротермальные образования рифтовой зоны Срединно-Атлантического хребта // Геология рудных месторождений. – 2008. – № 2. – С. 135–152.
- Брусницын А. И.* Родонитовые месторождения Среднего Урала (минералогия и генезис). СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2000. – 200 с.
- Брусницын А. И.* Минералогия и условия метаморфизма марганцевых руд Южно-Файзулинского месторождения (Южный Урал) // Геология рудных месторождений. – 2006. – Т. 48, № 3. – С. 225–248.
- Брусницын А. И.* Ассоциации марганцевых минералов как индикаторы фугитивности кислорода при метаморфизме металлоносных отложений // Геохимия. – 2007. – № 4. – С. 345–363.
- Брусницын А. И.* Минералогия метаморфизованных марганцевых отложений Южного Урала // Зап. Рос. минер. об-ва. – 2009. – № 5. – С. 1–18.
- Брусницын А. И.* Геохимия и модель формирования рудоносных отложений Парнокского железомарганцевого месторождения (Полярный Урал) // Геохимия. – 2013а. – № 8. – С. 690–716.
- Брусницын А. И.* Минералогия марганцевоносных метаосадков Южного Урала. – СПб.: С.-Петерб. гос. ун-т; ООО «ИПК КОСТА», 2013б. – 160 с.
- Брусницын А. И.* Геохимические особенности марганцевоносных осадков различного генезиса // Геохимия литогенеза–2014. Материалы Рос. совещания с международным участием. – Сыктывкар: Ин-т геологии Коми науч. центра Урал. отд. РАН, 2014. – С. 287–289.
- Брусницын А. И., Жуков И. Г.* Марганцевоносные породы Магнитогорского палеовулканического пояса (Южный Урал): строение залежей, состав, генезис // Литосфера. – 2010. – № 2. – С. 77–99.
- Брусницын А. И., Калугин П. С.* Келлиит в марганцевых породах Парнокского месторождения (Полярный Урал) // Зап. Всерос. минер. об-ва. – 2012. – № 3. – С. 84–90.
- Брусницын А. И., Кольцов А. Б., Калинина О. Г.* Минеральные ассоциации и термобарометрия метаморфизованных марганцевых руд Парнокского месторождения (Полярный Урал) // Уральская летняя минералогическая школа–99. – Екатеринбург: Урал. гос. горно-геол. академия, 1999. – С. 260–264.
- Брусницын А. И., Кулешов В. Н.* Геохимия рудоносных отложений Парнокского железомарганцевого месторождения (Полярный Урал) // Металлогения древних и современных океанов–2011. Рудоносность осадочно-вулканогенных и гипербазитовых комплексов. – Миасс: Ин-т минералогии Урал. отд. РАН, 2011. – С. 97–104.
- Брусницын А. И., Кулешов В. Н., Калугин П. С.* Генезис карбонатов Парнокского железомарганцевого месторождения // Литология и полезные ископаемые. – 2014. – № 4. – С. 336–353.
- Брусницын А. И., Летникова Е. Ф., Жуков И. Г.* Геохимия марганцевоносных отложений Южного Урала // Металлогения древних и современных океанов–2013. Рудоносность осадочных и вулканогенных комплексов. – Миасс: Ин-т минералогии Урал. отд. РАН, 2013. – С. 62–67.
- Брусницын А. И., Старикова Е. В., Щукарев А. В., Чуканов Н. В., Калинина О. Г.* Кариопилит из марганцевого месторождения Кызыл-Таш (Южный Урал) // Зап. Всерос. минер. об-ва. – 2000. – № 6. – С. 108–118.
- Брусницын А. И., Стрекопытов С. В.* Минералогия и геохимия рудоносных отложений Дурновского месторождения // Металлогения древних и современных океанов–2010. Рудоносность рифтовых и островодужных структур. – Миасс: Ин-т минералогии Урал. отд. РАН, 2010. – С. 90–97.
- Брусницын А. И., Стрекопытов С. В., Зайцев А. Н.* Геохимия и генезис рудоносных метаосадков Дурновского марганцевого месторождения (Восточный Салаир, Россия) // Виртуальные и реальные литологические мо-

дели. Материалы 10-го Урал. литологич. совещания. – Екатеринбург: Ин-т геологии и геохимии Урал. отд. РАН, 2014. – С. 27–29.

Брусницын А. И., Чуканов Н. В. Условия образования и характер метаморфогенных трансформаций неотокита // Некристаллическое состояние твердого минерального вещества / отв. ред. Н. П. Юшкин. – Сыктывкар: Ин-т геологии Коми науч. центра Урал. отд. РАН; Геопринт, 2001. – С. 106–110.

Брусницын А. И., Чуканов Н. В. Риббит и аллеганит из Южно-Файзулинского марганцевого месторождения (Южный Урал) // Зап. Всерос. минер. об-ва. – 2002. – № 5. – С. 98–111.

Булах А. Г., Кривовичев В. Г. Расчет минеральных равновесий. – Л.: Недра, 1985. – 183 с.

Бутузова Г. Ю. Гидротермально-осадочное рудообразование в рифтовой зоне Красного моря. – М.: Геос, 1998. – 312 с.

Варенцов И. М., Веймарн А. Б., Рожнов А. А., Шибрик В. И., Соколова А. А. Геохимическая модель формирования марганцевых руд фаменского рифтогенного бассейна Казахстана (главные компоненты, редкие земли, рассеянные элементы) // Литология и полезные ископаемые. – 1993. – № 3. – С. 56–79.

Варенцов И. М., Столяров А. С., Ивлева Е. И., Потконен Н. И., Гориков А. И., Соколова А. Л., Горькова Н. В. К геохимической модели формирования раннеолигоценых Mn-руд восточного Паратетиса: Никопольское и другие месторождения Южно-Украинского бассейна // Геология рудных месторождений. – 1997. – № 1. – С. 49–67.

Варенцов И. М., Рахманов В. П. Месторождения марганца // Рудные месторождения СССР: в 3 т. / под ред. В. И. Смирнова. – Изд. 2-е, перераб. и доп. – М.: Недра, 1978. – Т. 1. – С. 112–171.

Ватанабе Е., Юи С., Като А. Обзор пластовых марганцевых месторождений Японии // Вулканизм и рудообразование / под ред. Тацуи Тацуми; пер. с англ.; под ред. В. И. Смирнова. – М.: Мир, 1973. – С. 104–121.

Викентьев И. В. Условия формирования и метаморфизм колчеданных руд. – М.: Научный мир, 2004. – 338 с.

Винклер Г. Генезис метаморфических пород / пер. с англ. Е. Н. Кондрашова; под ред. В. П. Петрова. – М.: Недра, 1979. – 327 с.

Войновский-Кригер К. Г. Два комплекса палеозоя на западном склоне Полярного Урала // Сов. геология. – 1945. – № 6. – С. 27–44.

Гаррелс Р. М., Крайст Ч. Л. Растворы, минералы, равновесия / пер. с англ. И. В. Витовской; под ред. И. Д. Рябчикова, В. В. Щерболны. – М.: Мир, 1968. – 368 с.

Геология и полезные ископаемые России: в 6 т. / гл. ред. О. В. Петров, Л. И. Красный, А. Ф. Морозов. – Т. 1: Запад России и Урал. – Кн. 2: Урал / ред. О. А. Кондийн. – СПб.: Изд-во Всерос. геол. ин-та, 2011. – 583 с.

Герасимов Н. Н. Геологическое строение и генезис Парнокского железомарганцевого месторождения (Полярный Урал): автореф. дис. на соискание учен. степени канд. геол.-минер. наук. – М.: Моск. гос. ун-т, 2000. – 24 с.

Герасимов Н. Н., Наседкина В. Х., Онищенко С. А., Шишкин М. А. Минеральный состав руд Парнокского железомарганцевого месторождения (Полярный Урал) // Геология рудных месторождений. – 1999. – № 1. – С. 84–96.

Герасимов Н. Н., Сергеева Н. Е. О находке минерала платины в магнетитовых рудах Парнокского железомарганцевого месторождения // Золото, платина и алмазы Республики Коми и сопредельных регионов. – Сыктывкар: Геопринт, 1998. – С. 80.

Гориков А. И., Дриц В. А., Дубинина Г. А., Богданова О. А., Сивцов А. В. Кристаллохимическая природа, минералогия и генезис Fe- и Fe-Mn-образований гидротермального поля горы Франклин // Литология и полезные ископаемые. – 1992. – № 4. – С. 3–14.

Гурвич Е. М. Углеродистые марганцевоносные формации // Геология рудных месторождений. – 1980. – № 2. – С. 76–84.

Гурвич Е. М., Грибов Е. М., Рахманов В. П. Углеродсодержащая марганцевоносная формация докембрия // Геология и геохимия марганца / отв. ред. И. М. Варенцов. – М.: Наука, 1982. – С. 47–59.

Дубинин А. В. Геохимия редкоземельных элементов в океане. – М.: Наука, 2006. – 359 с.

Емельянов Е. М. О концентрациях марганца в бассейне Атлантического океана // Геология и геохимия марганца / отв. ред. И. М. Варенцов. – М.: Наука, 1982. – С. 236–243.

Емельянов Е. М. Железомарганцевый рудный процесс в Балтийском море // Литология и полезные ископаемые. – 2011. – № 3. – С. 227–248.

Жариков В. А. Основы физической геохимии. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 2005. – 654 с.

Зайкова Е. В. Кремнистые породы офиолитовых ассоциаций (на примере Мугоджар). – М.: Наука, 1991. – 134 с.

Зыкин Н. Н. Изотопный состав углерода и кислорода руд и вмещающих пород Парнокского железомарганцевого месторождения (Полярный Урал) в связи с его генезисом // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4: Геология. – 2002. – № 2. – С. 32–39.

Зыкин Н. Н. Геологическое строение и генезис Парнокского железомарганцевого месторождения (Полярный Урал) // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4: Геология. – 2004а. – № 2. – С. 40–49.

Зыкин Н. Н. Геологические условия формирования и генезис руд Парнокского железомарганцевого месторождения: автореф. дис. на соискание учен. степени канд. геол.-минер. наук. – М.: Моск. гос. ун-т, 2004б. – 28 с.

Зыкин Н. Н., Ерохин В. Е. Механизм формирования карбонатных марганцевых руд Парнокского месторождения (Полярный Урал) // Углерод: минералогия, геохимия и космохимия. Материалы междунар. конференции. – Сыктывкар: Геопринт, 2003. – С. 237–240.

Калугин П. С., Брусницын А. И. Новые данные о минералогии марганцевых руд Парнокского месторож-

дения, Полярный Урал // Металлогения древних и современных океанов–2012. Гидротермальные рудные поля и руды. – Миасс: Ин-т минералогии Урал. отд. РАН, 2012. – С. 86–90.

Кисляков Я. М., Щеточкин В. Н. Гидрогенное рудообразование. – М.: ЗАО «Геоинформмарк», 2000. – 611 с.
Контарь Е. С., Савельева К. П., Сурганов А. В., Аleshин Б. М., Шишкин М. А., Герасимов Н. Н., Костромин Д. А., Папулова О. Б., Сергеева В. В. Марганцевые месторождения Урала. – Екатеринбург: Науч.-техн. совет Комитета природы ресурсов по Свердловск. обл.; Урал. отд. МАМР; ОАО «Уральск. геологосъем. экспедиция», 1999. – 120 с.

Коржинский Д. С. Теоретические основы анализа парагенезисов минералов. – М.: Наука, 1973. – 288 с.
Коровкин В. А., Турылева Л. В., Руденко Д. Г., Журавлева В. А., Ключникова Г. Н. Недрa Северо-Запада Российской Федерации. – СПб.: Изд-во Всерос. геол. ин-та, 2003. – 519 с.

Кривовичев В. Г. Минералогический словарь. – СПб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 2008. – 554 с.
Кулешов В. Н. Геохимия изотопов ($\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$) и происхождение карбонатных марганцевых руд. – М.: ЗАО «Геоинформмарк», 2001а. – 56 с.

Кулешов В. Н. Эволюция изотопных углекислотно-водных систем в литогенезе. Сообщение 1. Седиментогенез и диагенез // Литология и полезные ископаемые. – 2001б. – № 5. – С. 491–508.

Кулешов В. Н. Эволюция изотопных углекислотно-водных систем в литогенезе. Сообщение 2. Катагенез // Литология и полезные ископаемые. – 2001в. – № 6. – С. 610–630.

Кулешов В. Н. Марганцевые породы и руды: геохимия изотопов, генезис, эволюция рудогенеза. – М.: Научный мир, 2013. – 506 с.

Кулешов В. Н., Брусницын А. И. Изотопный состав ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$) и происхождение карбонатов из марганцевых месторождений Южного Урала // Литология и полезные ископаемые. – 2005. – № 4. – С. 416–429.

Кулешов В. Н., Домбровская Ж. В. Марганцевые месторождения Грузии. Сообщение 2. Происхождение марганцевых руд (на примере Чиатурского и Квирильского месторождений) // Литология и полезные ископаемые. – 1997. – № 4. – С. 339–355.

Леин А. Ю. Аутигенное карбонатообразование в океане // Литология и полезные ископаемые. – 2004. – № 1. – С. 3–35.

Лемешев А. В., Вишев В. С., Дьяконова А. Г., Неклюдов А. Г., Сурина О. В. Новые данные о строении Парнокского железомарганцевого месторождения (Приполярный Урал) // Геология и минеральные ресурсы Европейского северо-востока России. Материалы XV геол. съезда Республики Коми. – Сыктывкар: Геопринт, 2009. – Т. III. – С. 216–218.

Логвиненко Н. В., Орлова Л. В. Образование и изменение осадочных пород на континенте и в океане. – Л.: Недрa, 1987. – 237 с.

Медноколчеданные месторождения Урала: Геологические условия размещения / под ред. В. И. Смирнова. – Свердловск: Изд-во Урал. науч. центра АН СССР, 1985. – 299 с.

Мейнгард Дж. Геохимия осадочных рудных месторождений / пер. с англ. А. Л. Дергачева; под ред. В. Н. Холодова. – М.: Мир, 1985. – 358 с.

Мельник Ю. П. Термодинамические константы для анализа условий образования железных руд. – Киев: Наукова думка, 1972. – 195 с.

Минералы: справочник / под ред. Н. Н. Смольяниновой. – М.: Наука, 1992. – Т. IV, вып. 1. – 630 с.
Недумов Р. И. О марганцеворудном потенциале сероводородного заражения наддонных вод (на примере Черного моря) // Литология и полезные ископаемые. – 2006. – № 1. – С. 19–31.

Нечухин В. М. Региональный зеленокаменный метаморфизм вулканогенных пород Баймакского района на Южном Урале // Метаморфизм горных пород главной вулканогенной зоны Урала / отв. ред. С. Н. Иванов. – М.: Наука, 1969. – С. 5–119.

Номенклатура амфиболов: докл. подкомитета по амфиболам Комиссии по новым минералам и названиям минералов Международной минералогической ассоциации (КНМНМ ММА) // Зап. Всерос. минер. об-ва. – 1997. – № 6. – С. 82–102.

Онищенко С. А., Белова О. С. Минералогия руд Пачвожского железомарганцевого месторождения // Минералогия Урала. Материалы II регион. совещания. – Миасс: Ин-т минералогии Урал. отд. РАН, 1990. – Т. 2. – С. 24–27.

Онищенко С. А., Белова О. С., Герасимов Н. Н. Парагенезисы сонолита в марганцевых рудах Полярного Урала // Материалы 19-й науч. конференции молодых ученых геологического факультета Моск. гос. ун-та. Москва, 27 марта 1992 г. Секция полезных ископаемых. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1992. – С. 40–44.

Павлов Д. И. Связь осадочных месторождений железа и марганца с нефтегазоносными бассейнами // Геология рудных месторождений. – 1989. – № 2. – С. 80–91.

Платонов Е. Г., Пovyшева Л. Г., Устрицкий В. И. О генезисе карбонатных марганцевых руд Пай-Хой-Новоземельского региона // Литология и полезные ископаемые. – 1992. – № 4. – С. 76–89.

Пучков В. Н. Батальные комплексы пассивных окраин геосинклинальных областей. – М.: Наука, 1979. – 260 с.

Рой С. Месторождения марганца / пер. с англ. Е. Г. Гурвича и др.; под ред. В. Н. Холодова. – М.: Мир, 1986. – 520 с.

Рожнов А. А. Сравнительная характеристика марганцевых месторождений Атасуйского и Никопольско-Чиатурского типов // Геология и геохимия марганца / отв. ред. И. М. Варенцов. – М.: Наука, 1982. – С. 116–121.

Розанов А. Г., Волков И. И. Донные осадки Кандалакшского залива Белого моря: марганцевый феномен // Геохимия. – 2009. – № 10. – С. 1067–1085.

- Сапожников Д. Г. Некоторые геологические условия образования марганцевых месторождений // Марганцевые месторождения СССР / отв. ред. Д. Г. Сапожников. – М.: Наука, 1967. – С. 11–33.
- Сапожников Д. Г. Возможные источники металла при образовании марганцевых месторождений // Марганцевое рудообразование на территории СССР / отв. ред. Д. Г. Сапожников. – М.: Наука, 1984. – С. 4–21.
- Силаев В. И. Механизмы и закономерности эпигенетического марганцевого минералообразования. – Екатеринбург: Изд-во Урал. отд. РАН, 2008. – 386 с.
- Силаев В. И., Ширяева Л. Л. Парнокское железомарганцевое месторождение: мифы и факты // Геология рудных месторождений. – 1997. – № 4. – С. 387–393.
- Соколова Е. А. Марганцевоносность вулканогенно-осадочных формаций. – М.: Наука, 1982. – 195 с.
- Старикова Е. В. Кадастр низкотемпературных гидротермально-осадочных отложений современного океана // Металлогения древних и современных океанов–2005. Формирование месторождений на разновозрастных океанических окраинах. – Миасс: Ин-т минералогии Урал. отд. РАН, 2005. – Т. 1. – С. 77–91.
- Старикова Е. В. Минералогия родонитовых пород Сивоваяхинского проявления, Пай-Хой // Зап. Рос. минер. об-ва. – 2011. – № 5. – С. 75–91.
- Старикова Е. В., Брусницын А. И., Жуков И. Г. Палеогидротермальная постройка марганцевого месторождения Кызыл-Таш, Южный Урал: строение, состав, генезис. – СПб.: Наука, 2004. – 230 с.
- Старостин В. И., Игнатов П. А. Геология полезных ископаемых. – М.: Моск. гос ун-т, Академ. проект, 2004. – 511 с.
- Столяров А. С. О генезисе крупнейших фанерозойских осадочных концентраций марганца и прогнозе их генетических аналогов в России // Отеч. геология. – 1993. – № 8. – С. 28–33.
- Столяров А. С. Проблемы формирования крупномасштабных концентраций марганца в сероводородных бассейнах и перспективы их выявления в России // Руды и металлы. – 1996. – № 1. – С. 32–38.
- Столяров А. С., Потконен Н. И., Ивлева Е. И. Формирование крупных и весьма крупных месторождений и высококачественных руд марганца // Отеч. геология. – 1998. – № 4. – С. 64–69.
- Столяров А. С., Ивлева Е. И., Халезов А. Б., Печенкин И. Г. Марганец России: состояние, перспективы освоения и развития минерально-сырьевой базы. – М.: Всерос. ин-т минер. сырья, 2009. – Минеральное сырье, № 20. – 147 с.
- Холодов В. Н. Новое в познании катагенеза. II. Элизионный катагенез // Литология и полезные ископаемые. – 1985. – № 5. – С. 15–32.
- Холодов В. Н. О роли сероводородных бассейнов в осадочном рудообразовании // Литология и полезные ископаемые. – 2002. – № 5. – С. 451–473.
- Холодов В. Н. Геохимия осадочного процесса. – М.: Геос, 2006. – 608 с.
- Холодов В. Н., Недумов Р. И. О рудообразующей роли черных сланцев (на примере фосфатных и марганцевых руд) // Литология и полезные ископаемые. – 2011. – № 4. – С. 362–395.
- Шишкин М. А. Перспективы освоения Парнокского месторождения // Состояние марганцево-рудной базы России и вопросы обеспечения промышленности марганцем. Труды первой науч.-технич. конференции. – Екатеринбург: ОАО «Уральский институт металлов», 2000. – С. 59–73.
- Шишкин М. А. Геология зоны сочленения Елецких и Лемвинских фаций на западном склоне Полярного Урала: автореф. дис. на соискание учен. степени канд. геол.-минер. наук. – Сыктывкар: Ин-т геологии Коми науч. центра Урал. отд. РАН, 2003. – 20 с.
- Шишкин М. А., Герасимов Н. Н. Парнокское железомарганцевое месторождение (Полярный Урал) // Геология рудных месторождений. – 1995. – № 5. – С. 445–456.
- Школьник Э. Л., Жегалло Е. А., Батурич Г. Н. и др. Исследование марганцевой и железомарганцевой минерализации в разных природных обстановках методами сканирующей электронной микроскопии. – М.: Эслан, 2012. – 471 с.
- Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Геохимия черных сланцев. – Л.: Наука, 1988. – 272 с.
- Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Геохимия марганца. – Сыктывкар: Геопринт, 2014. – 538 с.
- Юдович Я. Э., Шишкин М. А., Лютиков Н. В. и др. Геохимия и рудогенез черных сланцев Лемвинской зоны Северного Урала. – Сыктывкар: Пролог, 1998. – 340 с.
- Япаскурт О. В. Предметаморфические изменения осадочных пород в стратиферу. Процессы и факторы. – М.: Геос, 1999. – 260 с.
- Abad-Ortega M. M., Nieto F.* Extension and closure of the compositional gap between Mn- and Mg-rich chlorites toward Fe-rich compositions // *Eut. J. Mineral.* – 1995. – Vol. 7. – P. 363–367.
- Abrecht J.* Manganiferous phyllosilicate assemblages: occurrence, compositions and phase relations in metamorphosed Mn deposits // *Contrib. Mineral. Petrol.* – 1989. – Vol. 103. – P. 228–241.
- Bailey S. W.* Summary of recommendations of the AIPEA nomenclature committee // *Canad. Miner. alogist.* – 1980. – Vol. 18. – P. 143–150.
- Berner R. A.* Early diagenesis – a theoretical approach. – Princeton: Princeton Univ. Press, 1980. – 241 p.
- Bogdanov Yu. A., Lisitzin A. P., Binns R. A., Gorshkov A. I., Gurvich E. G., Drits V. A., Dubinina G. A., Bogdanova O. Yu., Sivkov A. V., Kuptsov V. M.* Low-temperature hydrothermal deposits of Franklin seamount, Woodlark basin, Papua New Guinea // *Marine Geology.* – 1997. – Vol. 142, N 1/4. – P. 99–117.
- Bonatti E., Zerbi M., Kay R., Rydell H.* Metalliferous deposits from the Apennine ophiolites: Mesozoic equivalents of modern deposits from oceanic spreading centers // *Geol. Soc. Amer. Bull.* – 1976. – Vol. 87. – P. 83–94.
- Bourdelle F., Truche L., Pignatelli I., Mosser-Ruck R., Lorgeoux C., Roszypal C., Mochau N.* Iron-clay interaction

under hydrothermal conditions: impact of specific surface area of metallic iron on reaction pathway // *Chem. Geology*. – 2014. – Vol. 381. – P. 194–205.

Brown P., Essen E. J., Peacor D. R. Phase relations inferred from field data for Mn pyroxenes and pyroxenoid // *Contrib. Mineral. Petrol.* – 1980. – Vol. 74. – P. 417–425.

Brusnitsyn A. I., Zhukov I. G. Manganese deposits of the Devonian Magnitogorsk paleovolcanic belt (Southern Urals, Russia) // *Ore Geology Review*. – 2012. – Vol. 47. – P. 42–58.

Burke I. T., Kemp A. E. S. Microfabric analysis of Mn-carbonate laminae deposition and Mn-sulfide formation in the Gotland Deep, Baltic Sea // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. – 2002. – Vol. 66. – P. 1589–1600.

Calvert S. E., Pedersen T. F. Sedimentary geochemistry of manganese: implications for the environment of formation of manganese black shale // *Economic Geology*. – 1996. – Vol. 91. – P. 36–47.

Chopin C. Les parageneses reduites ou oxides de concentrations manganesiphères des “schistes lustrés” de Huite-Maurienne (Alpes françaises) // *Bull. Mineral.* – 1978. – Vol. 101. – P. 514–531.

Clark A. M., Easton A. J., Jones G. C. A study of the neotocite group // *Miner. Mag.* – 1978. – Vol. 42. – P. M26–M30.

Coleman M. L. Geochemistry of diagenetic non-silicate minerals: kinetic considerations. – London: Phi. Trans. Roy. Soc., 1985. – Vol. A315. – P. 39–56.

Coombs D. S., Kawachi Y., Ford P. B. Porphyroblastic manganaxinite metapelagites with incipient garnet in prehnite-pumpellyite facies, near Meyers Pass, Torless Terrane, New Zealand // *J. Metamorphic Geol.* – 1996. – Vol. 14. – P. 125–142.

Crerar D. A., Namson J., Chyi M. S., Williams L., Feigenson M. D. Manganiferous cherts of the Franciscan assemblage. I. General geology, ancient and modern analogues, and implications for hydrothermal convection at oceanic spreading centers // *Economic Geology*. – 1982. – Vol. 77. – P. 519–540.

Cronan D. S., Hodkinson R. A. Geochemistry of hydrothermal sediments from ODP Site 834 and 835 in the Lau Basin, southwest Pacific // *Marine Geological*. – 1997. – Vol. 141. – P. 237–268.

Dunn P. J., Peacor D. R., Nelen J. A., Norberg J. A. Crystal-chemical data for schallerite, caryopilite and friedelite from Franklin and Sterling Hill, New Jersey // *Amer. Mineralogist*. – 1981. – Vol. 66. – P. 1054–1062.

El Rhazi M., Hayashi K.-I. Origin and formational environment of Noda-Tamagawa manganese ore, northeast Japan: constraints from isotopic studies // *Chem. Erde*. – 2003. – Vol. 63. – P. 149–162.

Emerson S., Hedges J. Sediment diagenesis and benthic flux // *Treatise on Geochemistry*. Vol. 6. The oceans and marine geochemistry. – Amsterdam: Elsevier, 2003. – P. 293–319.

Evans B. W., Guggenheim S. Talk, pyrophyllite and related minerals // *Hydrous phyllosilicates (exclusive of micas)* // *Miner. Soc. of Amer., Reviews in mineralogy*. – 1988. – Vol. 19. – P. 225–294.

Delian Fan, Tiebing Liu, Jie Ye. The process of formation of manganese carbonate deposits hosted in black shale series // *Economic Geology*. – 1992. – Vol. 87. – P. 1419–1429.

Flaschen S. S., Osborn E. F. Studies of the system iron oxide–silica–water at low oxygen partial pressures // *Economic Geology*. – 1957. – Vol. 52. – P. 923–943.

Fleet A. J., Robertson A. H. F. Ocean-ridge metalliferous and pelagic sediments of the Semail Napope, Oman // *J. of Geological Society of London*. – 1980. – Vol. 137. – P. 403–422.

Froelich P. N., Klinkhammer G. P., Bender M. L. e. a. Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: Suboxic diagenesis // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. – 1979. – Vol. 43. – P. 1075–1099.

Fleischer M., Mandarino J. A. Glossary of mineral species 1995. – New York; Tucson: The Mineralogical Record Inc., 1995. – 256 p.

Flohr M. J. K. Geochemistry and origin of the Bald Knob manganese deposit, North Carolina // *Economic Geology*. – 1992. – Vol. 87. – P. 2023–2040.

Flohr M. J. K., Huebner J. S. Mineralogy and geochemistry of two metamorphosed sedimentary manganese deposits, Sierra-Nevada, California, USA // *Lithos*. – 1992. – Vol. 29. – P. 57–85.

Force E. R., Cannon W. F. Depositional model for shallow-marine manganese deposits around black shale basins // *Economic Geology*. – 1988. – Vol. 83. – P. 93–117.

Frakes L., Bolton B. Origin of manganese giants: Sea level change and anoxic-oxic history // *Geology*. – 1984. – Vol. 12. – P. 83–86.

Frakes L., Bolton B. Effects of oceanic chemistry, sea level, and climate on the formation of primary sedimentary manganese ore deposits // *Economic Geology*. – 1992. – Vol. 87. – P. 1207–1217.

French B. N. Mineral assemblages in diagenetic and low-grade metamorphic iron-formation // *Economic Geology*. – 1973. – Vol. 68. – P. 1063–1074.

Froelich P. N., Klinkhammer G. P., Bender M. L. e. a. Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: Suboxic diagenesis // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. – 1979. – Vol. 43. – P. 1075–1099.

Frondel C., Bauer L. H. Manganpyrosomalite and polymorphic relation to friedelite and schallerite // *Amer. Mineralogist*. – 1953. – Vol. 38. – P. 755–760.

Goldich S. S. Age of Precambrian banded iron-formations // *Economic Geology*. – 1973. – Vol. 68. – P. 1126–1134.

Gromet L. P., Dymek R. F., Haskin L. A., Korotev R. L. The “North American shale composite”: its compilation, major and trace element characteristics // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. – 1984. – Vol. 48. – P. 2469–2482.

Grubb P. L. Sillicates and their paragenesis in the Brockman iron-formation of Wittenoom Gorge, Western Australia // *Economic Geology*. – 1971. – Vol. 66. – P. 281–292.

Guggenheim S., Bailey S. W., Eggleton R. A., Winkles P. Structural aspects of the greenalite and related minerals // *Canad. Mineralogist*. – 1982. – Vol. 20. – P. 1–18.

Guggenheim S., Eggleton R. A. Crystal chemistry, classification, and identification of modulated layer silicates //

Hydrous phyllosilicates (exclusive of micas) / ed. by S. W. Bailey. – London; New York: Miner. Soc. of America, Reviews in mineralogy, 1988. – Vol. 19. – P. 665–725.

Guggenheim S., Eggleton R. A. Modulated crystal structures of greenalite and caryopilite: a system with long-range, in-plane structural disorder in the tetrahedra sheet // *Canad. Mineralogist*. – 1998. – Vol. 36. – P. 163–179.

Gultekin A. H. Geochemistry and origin of the Oligocene Binkilic manganese deposit, Thace, Turkey // *Tr. J. of Earth Sciences*. – 1998. – Vol. 7. – P. 11–23.

Gutzmer J., Beukes N. J. The manganese formation of the Neoproterozoic Penganga Group, India – revision of an enigma // *Economic Geology*. – 1998. – Vol. 93. – P. 1091–1102.

Hein J. R., Schulz M. S., Dunham R. E., Stern R. J., Bloomer S. Diffuse flow hydrothermal manganese mineralization along the active Marian and southern Izu-Bonin arc system, western Pacific // *J. of Geophys. Research*. – 2008. – Vol. 113. – B08S14 (doi. 10.1029/2007/JB005432).

Hem J. D. Chemical factors that influence the availability of iron and manganese in aqueous systems // *Geol. Soc. of Amer. Bull.* – 1972. – Vol. 83. – P. 443–450.

Heinrich A. R., Eggleton R. A., Guggenheim S. Structure and polytypism of bementite, a modulated layer silicate // *Amer. Mineralogist*. – 1994. – Vol. 79. – P. 91–106.

Hodkinson R. A., Staffers P., Scholten J., Cronan D. S., Jeschke G., Rogers T. D. S. Geochemistry of hydrothermal manganese deposits from the Patcairn Island notspot, southeastern Pacific // *Geochem. et Cosmochim. Acta*. – 1994. – Vol. 58. – P. 5011–5029.

Hoefs J. Stable isotope geochemistry. – Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 2009. – 285 p.

Honnorez J., Von Herzen R. P., Barrett T. J., Borella P. E., Moorby S. A., Karato S. e. a. Hydrothermal mounds and young ocean crust of the Galapagos: preliminary deep sea drilling results // *Initial Reports of Deep Sea Drilling Project*. – 1983. – Vol. 70. – P. 459–481.

Hsu L. S. Selected phase relationships in the system Al–Mn–Fe–Si–O–H: a model for garnet equilibria // *J. Petrology*. – 1968. – Vol. 9. – P. 40–83.

Huckriede H., Meischner D. Origin and environment of manganese-rich sediments within black-shale basins // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. – 1996. – Vol. 60. – P. 1399–1413.

Huebner J. S., Flohr M. J. K., Grossman J. N. Chemical fluxes and origin of manganese carbonate–oxide–silicate deposit in bedded chert // *Chem. Geology*. – 1992. – Vol. 100. – P. 93–118.

Jakob J. Vier Mangansilicate aus dem Val d'Err (Kr.Graubunden) // *Schweiz. Miner. Petrogr. Mitt.* – 1923. – Vol. 3. – P. 227–237.

James H. L. Sedimentary facies of the iron-formation // *Economic Geology*. – 1954. – Vol. 49. – P. 235–293.

Kato T. New data on the so-called bementite // *Journal Japan Assoc. Miner. Petrol. Econom. Geol.* – 1963. – Vol. 49. – P. 93–103.

Kato T., Takeuchi Y. Crystal structure and submicroscopic textures of layered manganese silicates // *Miner. J.* – 1980. – Vol. 14. – P. 165–178.

Kato T., Watanabe I. The crystal structure of the schallerite and friedelite // *Journal Miner. Soc. Japan*. – 1991. – Vol. 26. – P. 51–63.

Klein C. Changes in mineral assemblages with metamorphism of some banded Precambrian iron-formation // *Economic Geology*. – 1973. – Vol. 68. – P. 1075–1088.

Klein C. Some Precambrian banded iron-formation (BIFs) from around the world: their age, geologic setting, mineralogy, metamorphism, geochemistry, and origins // *Amer. Mineralogist*. – 2005. – Vol. 90. – P. 1473–1499.

Konhauser K. Introduction to geomicrobiology. – Carlton, Australia: Blackwell Publishing, 2007. – 425 p.

Kerrick D. M. Review of metamorphic mixed-volatile (H₂O–CO₂) equilibria // *Amer. Mineralogist*. – 1974. – Vol. 59. – P. 729–762.

Krauskopf K. B. Separation of manganese from iron in sedimentary processes // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. – 1957. – Vol. 12. – P. 61–84.

Lattard D., Evans B. W. New experiments on the stability of grunerite // *Eur. J. Mineral.* – 1992. – Vol. 4. – P. 219–238.

Lepp H., Goldich S. S. Origin of Precambrian iron-formations // *Economic Geology*. – 1964. – Vol. 59. – P. 1025–1060.

Liou J. G., Maruyama S., Cho M. Phase equilibria and mineral parageneses of metabasites in low-grade metamorphism // *Miner. Mag.* – 1985. – Vol. 49. – P. 321–333.

Li Y.-H., Schoonmaker J. E. Chemical composition and mineralogy of marine sediments // *Treatise on Geochemistry*. Vol. 7. Sediments, diagenesis, and sedimentary rocks. – Amsterdam: Elsevier, 2003. – P. 1–35.

Lucchetti G. Tephroite from Val Graveglia metacherts (Liguria, Italy): mineral data and reaction for Mn-silicates and Mn–Ca-carbonates // *Eur. J. Miner.* – 1991. – Vol. 3. – P. 63–68.

Maynard J. B. Manganiferous sediments, rocks and ores // *Treatise on Geochemistry*. Vol. 7. Sediments, diagenesis, and sedimentary rocks. – Amsterdam: Elsevier, 2003. – P. 289–308.

Mottana A. Blueschist-facies metamorphism of manganiferous cherts: A review of the alpine occurrences // *Blueschist and Eclogites* / eds: B. W. Evans, H. Brown. – New York: Geol. Soc. Amer. Miner., 1986. – P. 267–299.

Mosier D. L., Page N. J. Descriptive and grade-tonnage models of volcanogenic manganese deposits in oceanic environment – a modification // *U.S. Geol. Survey Bull.* – 1988. – Vol. 1811. – 28 p.

Mucke A., Dziggodi-Adjimah K., Annor A. Mineralogy, petrography, geochemistry and genesis of the Paleoproterozoic Birimian manganese-formation of Nsuta, Ghana // *Mineralium Deposita*. – 1999. – Vol. 34. – P. 297–311.

- Munteanu M., Marincea S., Kasper H. U., Zak K., Alexe V., Trandafir V., Saptefrati G., Mihalache A. Black chert-hosted manganese deposits from the Bistriței Mountains, Eastern Carpathians (Romania): petrography, genesis and metamorphic evolution // *Ore Geology Reviews*. – 2004. – Vol. 24. – P. 45–65.
- Murray R. W., Buchholtz Ten Brink M. R., Gerlach D. C., Price Russ III G., Jones D. L. Rare earth elements as indicator of different marine depositional environment in chert and shale // *Geology*. – 1990. – Vol. 18. – P. 168–171.
- Nakagawa M., Santosh M., Maruyama S. Distribution and minerals assemblages of bedded manganese deposits in Shikoku, Southwest Japan: implications for accretion tectonics // *Gandwana Research*. – 2009. – Vol. 16. – P. 609–621.
- Nicholson K. Contrasting mineralogical-geochemical signatures of manganese oxides: guides to metallogenesis // *Economic Geology*. – 1992. – Vol. 87. – P. 1253–1264.
- Nyame F. K. Petrological significance of manganese carbonate inclusions in spessartine garnet and relation to the stability of spessartine in metamorphosed manganese-rich rocks // *Contrib. Miner. Petrol.* – 2001. – Vol. 141. – P. 733–746.
- Okita P. M. Manganese carbonate mineralization in the Molango district, Mexico // *Economic Geology*. – 1992. – Vol. 87. – P. 1345–1366.
- Okita P. M., Maynard J. B., Spiker E. C., Force E. R. Isotopic evidence for organic matter oxidation by manganese reduction in the formation of stratiform manganese carbonate ore // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. – 1988. – Vol. 52. – P. 2679–2685.
- Ozawa T., Takeuchi Y., Takahata T., Donnay G., Donnay J. D. Y. The pyrosmalite group of minerals. II. The layer structure of mcGillite and friedelite // *Canad. Mineralogist*. – 1983. – Vol. 21. – P. 7–17.
- Peacor D. R., Essene E. J. Caryopilite – a member of the friedelite rather than the serpentine group // *Amer. Mineralogist*. – 1980. – Vol. 65. – P. 335–339.
- Peacor D. R., Essene E. J., Simmons W. B. Kelleit, a new Mn-member of serpentin group from Bald Knob, North Carolina, and new data on Grovesite // *Amer. Mineralogist*. – 1974. – Vol. 59. – P. 1153–1156.
- Peacor D. R., Essene E. J. Caryopilite – a member of the friedelite rather than the serpentine group // *Amer. Mineralogist*. – 1980. – Vol. 65. – P. 335–339.
- Peacor D. R., Dunn P. J., Su S.-C., Innes J. Ribbeite, a polymorph of alleghanyite and member of the leucophoenicite group from the Kombat mine, Namibia // *Amer. Mineralogist*. – 1987. – Vol. 72. – P. 213–216.
- Perry E. C., Tan Jr. F. C., Morey G. B. Geology and stable isotope geochemistry of the Biwabik iron formation, Northern Minnesota // *Economic Geology*. – 1973. – Vol. 68. – P. 1110–1123.
- Polgari M. Model of formation of the carbonatic manganese ore of Urkut // *Publ. of Laboratory for Geochemical Research, Hungarian Academy of Sciences*. – Budapest, 1993a. – P. 109–128.
- Polgari M. Manganese geochemistry – reflected by black shale formation and diagenetic processes // *Publ. of Laboratory for Geochemical Research, Hungarian Academy of Sciences*. – Budapest, 1993b. – P. 128–207.
- Rantitsch G., Melcher F., Meisel Th., Rainer Th. Rare earth, major and trace elements in Jurassic manganese shales of the Northern Calcareous Alps: hydrothermal versus hydrogenous origin of stratiform manganese deposits // *Mineralogy and Petrology*. – 2003. – Vol. 77. – P. 109–127.
- Rasmussen M. G., Evans B. E., Kuehner S. M. Low-temperature fayalite, greenalite and minnesotaite from the Overlook gold deposit, Washington: phase relations in the system Fe–SiO₂–H₂O // *Canad. Mineralogist*. – 1998. – Vol. 36. – P. 147–162.
- Reinecke T. Phase relationships of sursassite and other Mn-silicates in highly oxidized low-grade, high-pressure metamorphic rocks from Evvia and Andros islands, Greece // *Contrib. Miner. Petrol.* – 1986. – Vol. 94. – P. 110–126.
- Rieder M., Cavazzini G., Dyakonov Y. S. e. a. Nomenclature of the mica // *Canad. Mineralogist*. – 1998. – Vol. 36. – P. 905–912.
- Robb L. Introduction to ore-forming processes. – Malden; Oxford; Carlton: Blackwell Publishing, 2005. – 373 p.
- Rudnick R. L., Gao S. Composition of the continental crust // *Treatise on Geochemistry*. Vol. 3. Crust. – Amsterdam: Elsevier, 2003. – P. 1–64.
- Sanero E., Gottardi G. Nomenclature and crystalchemistry of axinites // *Amer. Mineralogist*. – 1968. – Vol. 53. – P. 1407–1411.
- Schreyer W., Fransolet A.-M., Abraham K. A miscibility gap in trioctahedral Mn–Mg–Fe chlorites: evidence from the Lienne Valley manganese deposit, Ardennes, Belgium // *Contrib. Miner. Petrol.* – 1986. – Vol. 94. – P. 333–342.
- Strunz H., Nickel E. H. Strunz mineralogical tables. – Stuttgart: Schweizerbartsche Verlagsbuchhandlung, 2001. – 870 s.
- Tiebing L., Delian F., Jie Y. Origin of the black shale-hosted Chadian phosphorus-manganese deposits Shaanxi Province, China // *Economic Geology*. – 1999. – Vol. 91. – P. 48–54.
- Theye T., Fransolet A.-M. Virtually pure otreelite from region of Ottre, Belgium // *Eur. J. Miner.* – 1994. – Vol. 6. – P. 547–555.
- Theye T., Schreyer W., Fransolet A.-M. Low-temperature, low-pressure metamorphism of Mn-rich rocks in the Lienne Syncline, Venn-Stavelot massif (Belgium, Ardennes) // *J. Petrol.* – 1996. – Vol. 37, N 3. – P. 767–783.
- Tsikos H., Moore J. M. Petrography and geochemistry of the paleoproterozoic Hotazel iron-formation, Kalahari Manganese field, South Africa: implications for Precambrian manganese metallogenesis // *Economic Geology*. – 1997. – Vol. 92. – P. 87–97.
- Urban H., Stribrny B., Lippolt H. J. Iron and manganese deposits of the Urucum district, Mato Grosso do Sul, Brazil // *Economic Geology*. – 1992. – Vol. 97. – P. 1375–1392.
- Yoshimura T., Shirosu H., Hirowatari F. Bementite and pyroxmangite from Ichinomata mine, Kumamoto Prefecture // *J. of Miner. Soc. of Japan*. – 1958. – Vol. 3. – P. 457–467.

П р и л о ж е н и я

1. Химический состав (масс. %) вмещающих пород рудоносной толщи

| Компоненты | Участки месторождения | | | | | | | | |
|---|-----------------------|--------|--------|-------------|--------|--------|---------|---------|---------|
| | Восточный-2 | | | Магнитный-1 | | | | | |
| | Номера проб | | | | | | | | |
| | B2-2 | B2-3 | C-2 | | | | M1-1/17 | M1-1/18 | M1-1/20 |
| SiO ₂ | 62.85 | 48.57 | 23.94 | 12.40 | 20.71 | 16.82 | 9.51 | 4.80 | 7.18 |
| TiO ₂ | 0.43 | 0.83 | 0.31 | 0.16 | 0.24 | 0.19 | 0.08 | 0.02 | 0.10 |
| Al ₂ O ₃ | 10.21 | 13.37 | 6.60 | 3.32 | 4.37 | 3.32 | 1.23 | 0.56 | 1.91 |
| Fe ₂ O ₃ ^{общ} | 4.75 | 6.56 | 1.93 | 1.72 | 2.28 | 1.08 | 0.70 | 0.15 | 0.38 |
| MnO | 0.34 | 0.48 | 0.28 | 0.28 | 0.33 | 0.30 | 1.90 | 3.06 | 2.61 |
| MgO | 1.44 | 3.45 | 1.22 | 0.82 | 1.03 | 0.87 | 0.80 | 4.72 | 3.81 |
| CaO | 7.95 | 12.69 | 33.61 | 43.81 | 37.47 | 40.78 | 47.81 | 47.78 | 47.02 |
| Na ₂ O | <0.05 | 0.51 | 0.43 | 0.17 | 0.25 | 0.27 | <0.05 | <0.05 | <0.05 |
| K ₂ O | 3.36 | 4.63 | 2.56 | 1.16 | 1.57 | 1.14 | 0.73 | 0.03 | 0.76 |
| P ₂ O ₅ | 0.20 | 0.11 | 0.19 | 0.07 | 0.20 | 0.08 | <0.05 | <0.05 | <0.05 |
| П.п.п. | 8.49 | 9.41 | 25.72* | 33.22* | 29.12* | 32.32* | 37.23 | 38.88 | 36.21 |
| С у м м а | 100.07 | 100.61 | 96.79 | 97.13 | 97.57 | 97.17 | 100.09 | 100.10 | 100.08 |
| <i>Литохимические модули</i> | | | | | | | | | |
| (Fe+Mn)/Ti | 12 | 9 | 8 | 15 | 13 | 9 | 36 | 150 | 32 |
| Al/(Al+Fe+Mn) | 0.76 | 0.75 | 0.69 | 0.55 | 0.56 | 0.64 | 0.41 | 0.20 | 0.47 |
| (Fe+Mn) · 100 | 6.42 | 8.88 | 156.80 | 142.10 | 185.18 | 98.85 | 3.56 | 4.50 | 4.16 |
| (Al+Ti) · 100 | 20.56 | 27.26 | 484.24 | 296.03 | 390.77 | 251.23 | 2.56 | 1.13 | 3.88 |
| Mn/Fe | 0.1 | 0.1 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.3 | 3.0 | 22.7 | 7.7 |

П р и м е ч а н и е. *Породы:* B2-2, B2-3, C-2 – углеродистые глинисто-кремнисто-известковистые сланцы, M1-1/17, M1-1/18, M1-1/20 – известняки. Анализы образцов под номером C-2 заимствованы из работы М. А. Шишкина и Н. Н. Герасимова (1995). Звездочкой отмечено содержание в породах углекислоты в форме CO₂, содержание воды в этих пробах не определялось. При расчете литохимических модулей содержания компонентов в массовых процентах переведены в атомные количества (то же для приложений 2-4, 10).

2. Содержания главных компонентов (масс. %) в оксидных (магнетитовых) железных рудах

| Компоненты | Участки месторождения | | | | | | | | | | | |
|---|-----------------------|---------|---------|------------|-------|--------|-------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | Магнитный-1 | | | | | | Магнитный-2 | | | | | |
| | Номера образцов | | | | | | | | | | | |
| | M1-1/30 | M1-1/31 | M1-1/32 | M1-IIIГ-98 | | | | | | M2-8 | M2-9 | M2-10 |
| SiO ₂ | 1.65 | 1.59 | 27.22 | 2.83 | 17.56 | 6.54 | 6.85 | 9.34 | 19.46 | 5.51 | 11.20 | 7.38 |
| TiO ₂ | 0.01 | 0.01 | <0.01 | 0.03 | 0.21 | 0.02 | 0.08 | 0.02 | 0.04 | 0.02 | 0.01 | 0.02 |
| Al ₂ O ₃ | 0.50 | 0.74 | 0.12 | 0.40 | 2.99 | 0.46 | 0.79 | 0.28 | 0.75 | 0.55 | 0.34 | 0.22 |
| Fe ₂ O ₃ ^{общ} | 85.85 | 82.71 | 65.55 | 94.87 | 63.70 | 87.51 | 89.32 | 87.01 | 72.59 | 93.66 | 86.53 | 90.78 |
| MnO ^{общ} | 11.61 | 15.82 | 0.65 | 0.30 | 0.60 | 0.70 | 0.50 | 1.15 | 3.70 | 0.10 | 0.38 | 0.07 |
| MgO | 0.28 | 0.70 | 1.10 | 0.20 | 0.95 | 0.30 | 0.15 | 0.20 | 0.15 | <0.05 | 1.57 | <0.05 |
| CaO | 0.06 | 0.28 | 7.36 | 1.10 | 6.00 | 1.75 | 0.55 | 0.25 | 0.83 | 0.10 | 0.26 | 0.19 |
| Na ₂ O | <0.05 | <0.05 | <0.05 | 0.06 | 0.44 | 0.07 | 0.07 | 0.06 | 0.27 | <0.05 | <0.05 | <0.05 |
| K ₂ O | 0.02 | 0.05 | <0.01 | 0.06 | 0.53 | 0.05 | 0.14 | 0.04 | 0.13 | 0.03 | 0.46 | 0.02 |
| P ₂ O ₅ | <0.05 | <0.05 | <0.05 | 0.09 | 0.08 | 0.12 | 0.06 | 0.06 | 0.08 | <0.05 | 0.05 | <0.05 |
| П.п.п. | <0.10 | <0.10 | <0.10 | 2.03 | 6.74 | 3.17 | 2.41 | 3.08 | 6.25 | <0.10 | <0.10 | 1.30 |
| С у м м а | 100.18 | 102.10 | 102.22 | 101.97 | 99.80 | 100.69 | 100.92 | 101.49 | 104.25 | 100.22 | 100.95 | 100.13 |

| Компоненты | Участки месторождения | | | | | | | | | | | |
|---------------|------------------------------|---------|---------|----------|-------|--------|-------------|--------|-------|--------|--------|--------|
| | Магнитный-1 | | | | | | Магнитный-2 | | | | | |
| | Номера образцов | | | | | | | | | | | |
| | M1-1/30 | M1-1/31 | M1-1/32 | M1-ШГ-98 | | | | | | M2-8 | M2-9 | M2-10 |
| | <i>Литохимические модули</i> | | | | | | | | | | | |
| (Fe+Mn)/Ti | 12366 | 12567 | 8286 | 2975 | 310 | 3679 | 1124 | 3679 | 1919 | 3907 | 10870 | 3786 |
| Al/(Al+Fe+Mn) | 0.01 | 0.01 | <0.01 | 0.01 | 0.07 | 0.01 | 0.01 | 0.00 | 0.02 | 0.01 | 0.01 | <0.01 |
| (Fe+Mn) · 100 | 123.66 | 125.67 | 82.86 | 119.01 | 80.48 | 110.38 | 112.35 | 110.38 | 95.95 | 117.22 | 108.70 | 113.58 |
| (Al+Mn) · 100 | 0.99 | 1.46 | 0.25 | 0.82 | 6.12 | 0.93 | 1.65 | 0.58 | 1.52 | 1.11 | 0.68 | 0.46 |
| Mn/Fe | 0.15 | 0.22 | 0.01 | <0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.06 | <0.01 | 0.01 | <0.01 |

П р и м е ч а н и е. Анализы образцов M1-ШГ-98 заимствованы у М. А. Шишкина и Н. Н. Герасимова (фондовые материалы, 1998 г.).

3. Содержания главных компонентов (масс. %) в карбонатных марганцевых рудах

| Компоненты | Участки месторождения | | | | | | | | | | |
|---|------------------------------|--------|-------------|--------|-----------------|-------------|----------|---------|------------|------------|-------------|
| | Магнитный-1 | | Магнитный-2 | | Усть-Пачвожский | Восточный-2 | | | | | Восточный-4 |
| | Номера проб | | | | | | | | | | |
| | M1-1/1 | M1-1/6 | M2-2 | M2-4 | УП-6а | К-25Б/5р | К-25Б/5б | К-25Б/6 | К-18г/10-1 | К-18г/10-2 | К-29 |
| SiO ₂ | 12.40 | 3.99 | 5.47 | 9.32 | 10.52 | 3.62 | 6.53 | 8.20 | 6.02 | 5.53 | 15.76 |
| TiO ₂ | 0.06 | 0.06 | 0.04 | 0.05 | 0.03 | 0.08 | 0.05 | 0.09 | 0.05 | 0.04 | 0.03 |
| Al ₂ O ₃ | 0.38 | 1.25 | <0.05 | <0.05 | 0.76 | 1.03 | 0.51 | 0.75 | 0.78 | 0.43 | 0.33 |
| Fe ₂ O ₃ ^{общ} | 0.55 | 1.87 | 0.49 | 0.88 | 4.40 | 1.93 | 3.71 | 2.68 | 3.27 | 4.54 | 27.47 |
| MnO ^{общ} | 65.30 | 58.70 | 58.80 | 56.20 | 32.69 | 55.60 | 56.70 | 51.60 | 48.00 | 20.67 | 29.52 |
| MgO | 0.20 | 1.19 | 0.25 | 0.06 | 0.75 | 2.24 | 1.34 | 1.75 | 1.04 | 0.68 | 0.73 |
| CaO | 1.67 | 2.52 | 4.57 | 4.47 | 21.24 | 4.02 | 3.74 | 6.07 | 10.70 | 35.44 | 3.42 |
| Na ₂ O | 0.27 | 0.26 | 0.25 | 0.56 | <0.05 | 0.30 | 0.34 | 0.29 | 0.25 | <0.05 | <0.05 |
| K ₂ O | 0.07 | 0.06 | 0.06 | 0.06 | 0.12 | 0.07 | 0.10 | 0.08 | 0.13 | 0.06 | 0.02 |
| P ₂ O ₅ | <0.05 | <0.05 | <0.05 | <0.05 | <0.05 | <0.05 | 0.11 | 0.12 | 0.05 | 0.10 | 0.09 |
| П.п.п. | 18.70 | 29.90 | 29.70 | 28.40 | 29.46 | 30.70 | 26.40 | 28.05 | 29.57 | 32.52 | 22.70 |
| С у м м а | 99.65 | 99.85 | 99.73 | 100.10 | 100.07 | 99.64 | 99.53 | 99.68 | 99.86 | 100.06 | 100.12 |
| | <i>Литохимические модули</i> | | | | | | | | | | |
| (Fe+Mn)/Ti | 1158 | 1063 | 1669 | 1338 | 1289 | 807 | 1408 | 691 | 1195 | 696 | 1898 |
| Al/(Al+Fe+Mn) | 0.01 | 0.03 | <0.01 | <0.01 | 0.03 | 0.02 | 0.01 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.01 |
| (Fe+Mn) · 100 | 92.66 | 85.02 | 83.43 | 80.25 | 51.54 | 80.72 | 84.50 | 76.03 | 71.70 | 34.79 | 75.91 |
| (Al+Ti) · 100 | 0.83 | 2.53 | 0.14 | 0.15 | 1.53 | 2.12 | 1.06 | 1.58 | 1.59 | 0.89 | 0.69 |
| Mn/Fe | 133.3 | 35.3 | 135.7 | 72.0 | 8.37 | 32.5 | 17.21 | 21.7 | 16.53 | 5.13 | 1.21 |

П р и м е ч а н и е. *Минералогические разновидности руд*: M1-1/1, M1-1/6, M2-2, К-25Б/5р, К-25Б/5б, К-25Б/6, К-18г/10-1, УП-6а – родохрозитовые, M2-4 – карнопилит-родохрозитовая, К-18г/10-2 – карнопилит-кальцитовая, К-29 – кварц-родохрозитовая.

4. Содержания главных компонентов (масс. %) в оксидно- и карбонатно-силикатных марганцевых рудах

| Компоненты | Участки месторождения | | | | | | | | | | | | | |
|---|-----------------------|---------|--------|--------|---------|---------|---------|---------|----------|----------|---------|---------|---------|--------|
| | Магнитный-1 | | | | | | | | | | | | | |
| | Номера проб | | | | | | | | | | | | | |
| | M1-2/5 | M1-1/14 | M1-1/2 | M1-1/7 | M1-1/12 | M1-1/13 | M1-1/16 | M1-1/3д | M1-1/13г | M1-1/13е | M1-1/2г | M1-1/2е | M1-2/3а | M1-3/1 |
| SiO ₂ | 11.88 | 6.46 | 24.99 | 29.90 | 31.03 | 23.40 | 12.80 | 35.20 | 21.30 | 19.90 | 21.50 | 15.90 | 16.47 | 13.96 |
| TiO ₂ | 0.14 | 0.03 | 0.07 | 0.03 | 0.18 | 0.24 | 0.17 | 0.15 | 0.43 | 0.44 | 0.20 | 0.22 | 0.11 | 0.14 |
| Al ₂ O ₃ | 4.94 | 0.51 | 2.35 | 1.29 | 3.51 | 2.56 | 2.87 | 1.13 | 4.32 | 5.01 | 1.02 | 1.44 | 2.40 | 3.45 |
| Fe ₂ O ₃ ^{общ} | 1.17 | 1.36 | 1.72 | 0.34 | 4.04 | 1.38 | 2.16 | 1.15 | 2.81 | 1.93 | 0.88 | 0.89 | 1.04 | 1.31 |
| MnO ^{общ} | 53.15 | 76.67 | 59.02 | 63.50 | 28.72 | 56.80 | 15.80 | 55.50 | 39.70 | 53.40 | 64.70 | 61.90 | 61.37 | 53.85 |
| MgO | 4.60 | 0.29 | 0.65 | 0.16 | 3.36 | 0.58 | 1.63 | 0.83 | 1.54 | 0.77 | 0.13 | 0.13 | 1.76 | 2.51 |

| Компоненты | Участки месторождения | | | | | | | | | | | | | |
|---|-----------------------|---------|--------|--------|-----------------|---------|---------|---------|----------|----------|---------|-------------|---------|--------|
| | Магнитный-1 | | | | | | | | | | | | | |
| | Номера проб | | | | | | | | | | | | | |
| | M1-2/5 | M1-1/14 | M1-1/2 | M1-1/7 | M1-1/12 | M1-1/13 | M1-1/16 | M1-1/3д | M1-1/13г | M1-1/13е | M1-1/2г | M1-1/2е | M1-2/3а | M1-3/1 |
| CaO | 12.70 | 0.59 | 1.06 | 1.19 | 15.62 | 2.17 | 37.60 | 0.56 | 13.60 | 4.70 | 2.50 | 2.14 | 2.46 | 4.61 |
| Na ₂ O | <0.05 | <0.05 | <0.05 | 0.42 | <0.05 | 0.28 | 0.21 | 0.14 | 0.12 | 0.12 | 0.11 | 0.12 | <0.05 | <0.05 |
| K ₂ O | 0.06 | <0.01 | <0.01 | 0.09 | 0.37 | 0.07 | 0.06 | 0.10 | 0.10 | 0.08 | 0.10 | 0.12 | 0.01 | 0.02 |
| P ₂ O ₅ | 0.07 | <0.05 | <0.05 | <0.05 | 0.05 | <0.05 | 0.05 | <0.05 | 0.68 | 0.06 | <0.05 | <0.05 | 0.05 | 0.07 |
| П.п.п. | 11.30 | 14.02 | 10.10 | 2.74 | 13.13 | 12.10 | 26.70 | 5.21 | 15.90 | 13.50 | 8.77 | 16.80 | 14.34 | 20.08 |
| С у м м а | 99.99 | 100.04 | 100.07 | 99.71 | 100.06 | 99.63 | 100.05 | 100.02 | 100.50 | 99.91 | 99.96 | 99.71 | 100.06 | 99.98 |
| <i>Литохимические модули</i> | | | | | | | | | | | | | | |
| (Fe+Mn)/Ti | 424 | 2742 | 948 | 2247 | 198 | 272 | 119 | 419 | 111 | 141 | 369 | 315 | 627 | 431 |
| Al/(Al+Fe+Mn) | 0.11 | 0.01 | 0.05 | 0.03 | 0.13 | 0.06 | 0.18 | 0.03 | 0.12 | 0.11 | 0.02 | 0.03 | 0.05 | 0.08 |
| (Fe+Mn) · 100 | 76.32 | 109.69 | 85.28 | 89.87 | 45.50 | 81.73 | 24.95 | 79.61 | 59.43 | 77.62 | 92.23 | 88.28 | 87.74 | 77.49 |
| (Al+Ti) · 100 | 9.87 | 1.04 | 4.70 | 2.57 | 7.11 | 5.32 | 5.84 | 2.41 | 9.01 | 10.37 | 2.25 | 3.10 | 4.85 | 6.94 |
| Mn/Fe | 51.3 | 63.5 | 38.7 | 208.0 | 8.0 | 15.8 | 8.2 | 54.3 | 15.9 | 31.2 | 82.9 | 78.5 | 66.5 | 46.25 |
| | Магнитный-2 | | | | Усть-Пачвожский | | | | | | | Восточный-2 | | |
| | Номера проб | | | | | | | | | | | | | |
| | M2-1а | M2-1 | M2-3 | УП-3 | УП-4 | УП-6 | УП-9 | УП-11 | УП-11а | К-25Б/7 | | | | |
| SiO ₂ | 13.40 | 20.60 | 16.50 | 25.97 | 29.20 | 17.47 | 25.77 | 31.33 | 28.38 | 43.40 | | | | |
| TiO ₂ | 0.03 | 0.04 | 0.05 | 0.16 | 0.10 | 0.06 | 0.26 | 0.25 | 0.16 | 0.24 | | | | |
| Al ₂ O ₃ | 0.08 | 0.21 | 2.37 | 2.99 | 1.38 | 1.04 | 2.41 | 4.23 | 3.18 | 3.11 | | | | |
| Fe ₂ O ₃ ^{общ} | 0.49 | 0.42 | 1.19 | 2.54 | 1.00 | 1.97 | 1.80 | 2.18 | 1.96 | 4.47 | | | | |
| MnO ^{общ} | 64.00 | 64.30 | 55.90 | 35.29 | 48.70 | 42.77 | 33.00 | 36.23 | 33.87 | 32.20 | | | | |
| MgO | 0.46 | 0.38 | 2.01 | 2.80 | 2.46 | 0.99 | 5.47 | 2.43 | 2.44 | 2.12 | | | | |
| CaO | 1.63 | 3.21 | 4.09 | 15.75 | 3.07 | 8.02 | 16.50 | 11.21 | 15.15 | 7.40 | | | | |
| Na ₂ O | 0.28 | 0.29 | 0.26 | <0.05 | <0.05 | <0.05 | <0.05 | <0.05 | <0.05 | 0.26 | | | | |
| K ₂ O | 0.07 | 0.08 | 0.08 | 0.19 | 0.01 | 0.21 | 0.16 | 0.36 | 0.34 | 0.08 | | | | |
| P ₂ O ₅ | <0.05 | <0.05 | <0.05 | 0.06 | 0.05 | <0.05 | 0.09 | 0.05 | 0.05 | 0.06 | | | | |
| П.п.п. | 19.20 | 9.84 | 17.10 | 14.24 | 14.04 | 27.45 | 14.55 | 11.74 | 14.47 | 7.06 | | | | |
| С у м м а | 99.69 | 99.42 | 99.60 | 100.04 | 100.06 | 100.08 | 100.06 | 100.06 | 100.05 | 100.40 | | | | |
| <i>Литохимические модули</i> | | | | | | | | | | | | | | |
| (Fe+Mn)/Ti | 2269 | 1822 | 1337 | 264 | 537 | 783 | 148 | 173 | 251 | 170 | | | | |
| Al/(Al+Fe+Mn) | <0.01 | 0.00 | 0.05 | 0.10 | 0.04 | 0.03 | 0.09 | 0.13 | 0.11 | 0.11 | | | | |
| (Fe+Mn) · 100 | 90.75 | 91.09 | 80.22 | 52.88 | 69.84 | 62.6 | 48.73 | 53.76 | 50.15 | 50.94 | | | | |
| (Al+Ti) · 100 | 0.20 | 0.46 | 4.71 | 6.06 | 2.84 | 2.12 | 5.06 | 8.60 | 6.44 | 6.40 | | | | |
| Mn/Fe | 147.8 | 170.9 | 52.8 | 15.6 | 54.9 | 24.5 | 20.7 | 18.69 | 19.47 | 8.11 | | | | |

Примечание. Минералогические разновидности руд: M1-2/5 – кальцит-гаусманнитовая, M1-1/14 – пироксеноид-гаусманнит-родохрозитовая; M1-1/2 – кариопилит-тефроит-родохрозитовая, M1-1/7 – тефроитовая, M1-1/12 – кальцит-родонитовая, M1-1/13 – тефроит-родохрозитовая, M1-1/16 – кариопилит-тефроит-кальцитовая, M1-1/3д – кариопилит-тефроитовая, M1-1/13г – тефроит-кальцит-родохрозитовая, M1-1/13е – спессартин-тефроит-родохрозитовая, M1-1/2г – кариопилит-аллеганит-родохрозитовая, M1-1/2е – кариопилит-родохрозитовая, M1-2/3а – кариопилит-тефроит-родохрозитовая, M1-3/1 – кариопилит-тефроит-родохрозитовая, M2-1а – сонолит-тефроит-родохрозитовая, M2-1 – тефроитовая, M2-3 – тефроит-родохрозитовая, УП-3 – кариопилит-родонит-родохрозитовая, УП-4 – тефроит-кариопилит-родохрозитовая, УП-6 – бементит-родохрозитовая, УП-9 – родонит-кариопилит-кальцитовая, УП-11 – родонит-парсеттенситовая, УП-11а – кальцит-парсеттенсит-родонитовая, К-25Б/7 – кварц-родонит-родохрозитовая.

5. Содержания (г/т) микроэлементов и РЗЭ во вмещающих породах

| Элементы | Участки месторождения | | | | |
|--------------------------------|-----------------------|------|-------------|---------|---------|
| | Восточный-2 | | Магнитный-1 | | |
| | Номера образцов | | | | |
| | B2-2 | B2-3 | M1-1/17 | M1-1/18 | M1-1/20 |
| <i>Микроэлементы</i> | | | | | |
| As | 1.57 | <1 | 1.15 | 1.61 | 3.03 |
| Ba | 521 | 491 | 668 | 163 | 4970 |
| Be | 2.82 | 1.96 | <0.5 | <0.5 | <0.5 |
| Co | 11.8 | 15.1 | 2.32 | 2.27 | 4.68 |
| Cr | 67.6 | 63.6 | 14.2 | 10.5 | 17.2 |
| Cs | 8.84 | 10.0 | 0.79 | 0.35 | 0.35 |
| Cu | 41.9 | 23.4 | 7.73 | 17.8 | 22.0 |
| Ga | 13.4 | 14.9 | 6.73 | 6.71 | 6.26 |
| Ge | 0.25 | 1.03 | 0.11 | <0.1 | <0.1 |
| Hf | 2.59 | 4.45 | 0.40 | 0.19 | 0.75 |
| Mo | 22.5 | <0.6 | <0.6 | 1.37 | 0.86 |
| Nb | 8.58 | 9.46 | 1.35 | 0.73 | 2.03 |
| Ni | 78.2 | 32.4 | 24.3 | 27.8 | 32.2 |
| Pb | 1.78 | 2.36 | 3.86 | 87.3 | 757 |
| Rb | 115 | 190 | 14.2 | <2 | 12.2 |
| Sb | 0.53 | 0.26 | 0.20 | 0.31 | 0.16 |
| Sn | 0.92 | 1.79 | 0.52 | 0.33 | 0.74 |
| Sr | 60.0 | 111 | 180 | 237 | 250 |
| Ta | 0.64 | 0.70 | <0.1 | <0.1 | <0.1 |
| Th | 6.35 | 7.19 | 0.71 | 0.30 | 1.38 |
| V | 595 | 87.9 | 17.7 | 14.7 | 24.0 |
| U | 14.3 | 2.03 | 1.56 | 0.58 | 1.48 |
| W | 0.50 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 |
| Y | 17.2 | 25.3 | 5.88 | 3.56 | 5.30 |
| Zn | 61.2 | 68.0 | 343 | 571 | 1249 |
| Zr | 99.9 | 156 | 13.5 | 6.81 | 20.4 |
| <i>Редкоземельные элементы</i> | | | | | |
| La | 14.7 | 26.5 | 5.90 | 4.67 | 5.35 |
| Ce | 28.9 | 55.1 | 9.35 | 6.92 | 8.16 |
| Pr | 3.24 | 6.60 | 1.30 | 1.02 | 1.33 |
| Nd | 12.2 | 27.1 | 5.56 | 4.12 | 5.51 |
| Sm | 2.37 | 5.11 | 1.01 | 0.74 | 1.04 |
| Eu | 0.58 | 1.22 | 0.42 | 0.18 | 0.21 |
| Gd | 2.42 | 4.96 | 1.02 | 0.71 | 1.09 |
| Tb | 0.40 | 0.86 | 0.16 | 0.13 | 0.17 |
| Dy | 2.36 | 4.79 | 0.84 | 0.68 | 0.90 |
| Ho | 0.54 | 0.92 | 0.18 | 0.11 | 0.17 |
| Er | 1.72 | 2.64 | 0.45 | 0.31 | 0.46 |
| Tm | 0.24 | 0.41 | 0.067 | 0.038 | 0.085 |
| Yb | 2.02 | 2.83 | 0.47 | 0.27 | 0.45 |
| Lu | 0.30 | 0.38 | 0.071 | 0.036 | 0.064 |

П р и м е ч а н и е. *Породы:* B2-3 и B2-3 – углеродистые глинисто-кремнистые сланцы основного объема рудоносной толщи («фоновые осадки»), M1-1/17, M1-1/18 и M1-1/20 – пелитоморфные известняки, вмещающие пласты железных и марганцевых руд.

6. Содержания (г/т) микроэлементов и РЗЭ в оксидных (магнетитовых) железных рудах

| Элемент | Участки месторождения | | | | | |
|--------------------------------|-----------------------|---------|---------|-------------|-------|-------|
| | Магнитный-1 | | | Магнитный-2 | | |
| | Номера проб | | | | | |
| | M1-1/30 | M1-1/31 | M1-1/32 | M2-8 | M2-9 | M2-10 |
| <i>Микроэлементы</i> | | | | | | |
| As | 4.82 | 23.9 | 35.0 | 10.6 | 23.4 | 54.4 |
| Ba | 39.0 | 118 | 30.2 | 367 | 141 | 357 |
| Be | <0.5 | <0.5 | 0.88 | 0.83 | <0.5 | <0.5 |
| Co | 0.54 | 1.08 | 0.99 | 0.69 | 1.21 | 1.13 |
| Cr | 9.87 | 81.9 | 22.9 | 12.1 | 45.7 | 48.6 |
| Cs | 0.12 | 0.37 | 0.50 | 0.82 | 3.24 | 2.31 |
| Cu | 9.03 | 17.9 | 28.5 | 6.86 | 17.4 | 67.4 |
| Ga | 1.98 | 3.83 | 2.00 | 6.17 | 4.33 | 7.28 |
| Ge | 13.0 | 7.46 | 13.9 | 10.7 | 13.6 | 17.3 |
| Hf | 0.12 | 0.27 | 0.11 | 0.088 | 0.47 | 0.26 |
| Mo | 4.53 | 7.61 | 6.58 | 2.96 | 11.9 | 7.54 |
| Nb | 0.69 | 0.80 | 0.50 | <0.5 | 0.93 | 0.72 |
| Ni | 18.8 | 37.3 | 30.3 | 14.7 | 37.6 | 85.6 |
| Pb | 8.53 | 39.6 | 6.53 | 8.77 | 30.1 | 27.9 |
| Rb | <2 | <2 | <2 | <2 | 7.31 | 2.48 |
| Sb | 0.70 | 2.12 | 1.16 | 0.60 | 1.74 | 1.88 |
| Sn | 0.88 | 1.34 | 0.96 | 0.71 | 1.13 | 1.48 |
| Sr | 4.04 | 23.4 | 4.25 | 5.48 | 6.27 | 5.04 |
| Ta | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 |
| Th | 0.13 | 0.19 | 0.13 | 0.18 | 0.16 | 0.11 |
| V | 52.3 | 110 | 78.1 | 25.0 | 84.6 | 83.5 |
| U | 0.17 | 0.47 | 0.15 | 0.21 | 0.17 | 0.30 |
| W | <0.5 | 3.12 | 0.52 | <0.5 | 1.65 | 1.12 |
| Y | 0.53 | 1.33 | 0.53 | 2.02 | 1.21 | 1.21 |
| Zn | 56.6 | 133 | 42.7 | 10.9 | 28.1 | 46.9 |
| Zr | 4.67 | 10.4 | 5.29 | 5.21 | 12.4 | 10.5 |
| <i>Редкоземельные элементы</i> | | | | | | |
| La | 0.48 | 1.32 | 0.86 | 1.26 | 1.22 | 1.58 |
| Ce | 2.08 | 4.41 | 1.45 | 4.47 | 4.37 | 4.09 |
| Pr | 0.13 | 0.28 | 0.11 | 0.30 | 0.35 | 0.30 |
| Nd | 0.40 | 1.14 | 0.30 | 1.29 | 1.30 | 1.00 |
| Sm | 0.099 | 0.23 | 0.038 | 0.31 | 0.24 | 0.12 |
| Eu | 0.028 | 0.10 | 0.023 | 0.17 | 0.12 | 0.14 |
| Gd | 0.062 | 0.20 | 0.045 | 0.38 | 0.28 | 0.19 |
| Tb | 0.016 | 0.066 | 0.014 | 0.076 | 0.041 | 0.043 |
| Dy | 0.072 | 0.29 | 0.050 | 0.41 | 0.16 | 0.17 |
| Ho | 0.019 | 0.064 | 0.014 | 0.099 | 0.050 | 0.063 |
| Er | 0.023 | 0.12 | 0.023 | 0.24 | 0.073 | 0.12 |
| Tm | 0.0074 | 0.017 | <0.005 | 0.030 | 0.012 | 0.016 |
| Yb | <0.01 | 0.079 | 0.041 | 0.095 | 0.050 | 0.093 |
| Lu | 0.0099 | 0.012 | <0.005 | 0.043 | 0.012 | 0.014 |

7. Содержания (г/т) микроэлементов и РЗЭ в карбонатных марганцевых рудах

| Элементы | Участки месторождения | | | | | | | | | | |
|--------------------------------|-----------------------|--------|-------------|-------|-------|-------------|----------|---------|------------|------------|------|
| | Магнитный-1 | | Магнитный-2 | | УП* | Восточный-2 | | | | | В4** |
| | Номера проб | | | | | | | | | | |
| | M1-1/1 | M1-1/6 | M2-2 | M2-4 | УП-6а | К-256/5р | К-256/5б | К-256/6 | К-18г/10-1 | К-18г/10-2 | К-29 |
| <i>Микроэлементы</i> | | | | | | | | | | | |
| As | 1.59 | 13.2 | 6.50 | 15.6 | 8.95 | 11.1 | 7.82 | <1 | 4.17 | 7.67 | 19.2 |
| Ba | 20.0 | 59.0 | 76.5 | 113 | 138 | 23.7 | 12.7 | 24.6 | 70.2 | 53.8 | 60.5 |
| Be | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 |
| Co | 3.22 | 5.85 | 3.19 | 4.65 | 5.80 | 71.8 | 53.2 | 46.6 | 73.4 | 16.8 | 10.1 |
| Cr | 145 | 221 | 8.95 | 9.00 | 17.4 | 12.9 | 10.1 | 11.4 | 9.63 | 32.8 | 34.0 |
| Cs | <0.10 | <0.10 | <0.10 | <0.10 | 4.28 | 0.45 | 1.37 | 1.11 | 12.2 | 8.75 | 6.12 |
| Cu | 17.0 | 18.2 | 7.12 | 4.40 | 10.8 | 8.32 | 13.7 | 7.75 | 3.93 | 10.5 | 25.0 |
| Ga | 1.70 | 3.27 | 2.51 | 3.61 | 3.70 | 2.00 | 1.29 | 1.84 | 2.81 | 2.08 | 1.89 |
| Ge | 0.97 | 2.56 | 1.32 | 2.50 | 0.65 | 0.58 | 1.52 | 0.75 | 0.55 | 0.68 | 1.29 |
| Hf | 0.27 | 0.39 | 0.27 | 0.24 | 0.33 | 0.42 | 0.22 | 0.46 | 0.31 | 0.58 | 0.26 |
| Mo | 6.84 | 4.83 | 0.88 | 0.91 | <1.0 | 1.26 | 1.69 | 1.80 | 0.93 | 2.46 | 5.06 |
| Nb | 1.44 | 1.28 | 0.85 | 0.87 | 0.77 | 1.24 | 0.70 | 2.16 | 0.72 | 1.50 | 0.71 |
| Ni | 108 | 179 | 41.3 | 42.5 | 36.5 | 37.3 | 28.2 | 22.5 | 25.2 | 27.1 | 30.1 |
| Pb | 59.4 | 264 | 15.6 | 21.8 | 39.6 | 3.87 | 3.57 | 2.82 | 4.96 | 51.9 | 41.6 |
| Rb | <2 | <2 | <2 | <2 | 2.43 | <2 | <2 | <2 | 4.10 | 2.53 | <2 |
| Sb | 0.25 | 0.59 | 0.53 | 0.62 | 1.46 | 0.29 | 0.34 | 0.44 | 0.58 | 1.11 | 0.52 |
| Sn | 0.48 | 0.53 | 0.55 | 0.58 | 0.87 | 0.46 | 0.51 | 0.83 | 0.44 | 1.22 | 1.45 |
| Sr | 11.1 | 13.7 | 12.2 | 16.1 | 112 | 6.04 | 27.8 | 12.7 | 50.0 | 189 | 39.2 |
| Ta | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 |
| Th | 0.59 | 0.44 | 0.33 | 0.49 | 0.37 | 0.78 | 0.42 | 1.74 | 0.39 | 0.52 | 0.24 |
| V | 28.5 | 25.8 | 32.2 | 32.0 | 16.5 | 15.3 | 17.6 | 48.8 | 12.9 | 19.5 | 23.4 |
| U | 0.68 | 0.42 | 0.42 | 0.49 | 0.41 | 0.57 | 1.70 | 1.20 | 1.83 | 1.31 | 0.36 |
| W | 0.74 | 0.60 | 1.06 | 1.09 | 0.96 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | 1.53 | 2.64 |
| Y | 1.92 | 2.57 | 1.19 | 1.68 | 2.55 | 7.12 | 10.2 | 9.46 | 6.33 | 6.26 | 7.45 |
| Zn | 189 | 95.3 | 86.5 | 142 | 56.1 | 498 | 483 | 305 | 106 | 153 | 172 |
| Zr | 9.41 | 12.0 | 6.81 | 10.0 | 11.2 | 15.8 | 8.88 | 16.9 | 10.4 | 16.6 | 13.5 |
| <i>Редкоземельные элементы</i> | | | | | | | | | | | |
| La | 3.89 | 3.96 | 1.63 | 2.16 | 5.18 | 11.8 | 14.9 | 9.89 | 13.9 | 14.8 | 11.8 |
| Ce | 13.6 | 15.0 | 13.7 | 19.1 | 18.9 | 35.6 | 47.6 | 38.9 | 54.5 | 51.4 | 66.2 |
| Pr | 0.99 | 1.09 | 0.54 | 0.67 | 1.11 | 2.23 | 3.42 | 2.63 | 2.22 | 2.31 | 2.10 |
| Nd | 3.46 | 4.01 | 2.20 | 2.69 | 4.36 | 9.20 | 14.4 | 11.4 | 8.50 | 8.35 | 8.18 |
| Sm | 0.79 | 0.97 | 0.27 | 0.63 | 0.93 | 1.84 | 2.31 | 2.25 | 1.67 | 1.58 | 1.69 |
| Eu | 0.15 | 0.10 | 0.096 | 0.16 | 0.22 | 0.35 | 0.41 | 0.47 | 0.37 | 0.50 | 0.49 |
| Gd | 0.66 | 0.90 | 0.36 | 0.60 | 0.80 | 2.23 | 2.34 | 2.09 | 1.68 | 1.63 | 1.80 |
| Tb | 0.12 | 0.17 | 0.078 | 0.090 | 0.13 | 0.29 | 0.40 | 0.37 | 0.28 | 0.22 | 0.25 |
| Dy | 0.58 | 0.90 | 0.39 | 0.56 | 0.74 | 1.30 | 1.92 | 1.95 | 1.54 | 1.34 | 1.70 |
| Ho | 0.11 | 0.16 | 0.068 | 0.13 | 0.15 | 0.29 | 0.39 | 0.33 | 0.28 | 0.25 | 0.32 |
| Er | 0.30 | 0.45 | 0.20 | 0.29 | 0.41 | 0.71 | 1.12 | 0.90 | 0.82 | 0.76 | 0.72 |
| Tm | 0.053 | 0.076 | 0.036 | 0.047 | 0.062 | 0.12 | 0.18 | 0.13 | 0.11 | 0.14 | 0.13 |
| Yb | 0.33 | 0.40 | 0.24 | 0.33 | 0.27 | 0.74 | 1.15 | 0.92 | 0.76 | 0.64 | 0.59 |
| Lu | 0.046 | 0.054 | 0.028 | 0.058 | 0.038 | 0.100 | 0.17 | 0.15 | 0.12 | 0.12 | 0.15 |

Примечание. *УП – участок Усть-Пачвожский, **В4 – участок Восточный-4. Минералогические разновидности руд: М1-1/1, М1-1/6, М2-2, К-256/5р, К-256/5б, К-256/6, К-18г/10-1, УП-6а – родохрозитовые, М2-4 – кариопилит-родохрозитовая, К-18г/10-2 – кариопилит-кальцитовая, К-29 – кварц-родохрозитовая.

**8. Содержания (г/т) микроэлементов и РЗЭ
в оксидно-карбонатных и карбонатно-силикатных марганцевых рудах**

| Элементы | Участок Магнитный-1 | | | | | | | | | | | | |
|----------|--------------------------------|--------|--------|--------|---------|---------|---------|---------|----------|----------|---------|---------|---------|
| | Номера проб | | | | | | | | | | | | |
| | M1-2/5 | M1-1/4 | M1-1/2 | M1-1/7 | M1-1/12 | M1-1/13 | M1-1/16 | M1-1/3д | M1-1/13г | M1-1/13е | M1-1/2г | M1-1/2е | M1-2/3а |
| | <i>Микроэлементы</i> | | | | | | | | | | | | |
| As | 5.52 | 11.5 | 3.36 | 1.81 | 2.67 | 18.3 | 4.62 | <1 | 5.48 | 8.11 | 2.58 | <1 | 7.48 |
| Ba | 1970 | 4100 | 21.8 | 16.6 | 279 | 42.2 | 367 | 85.0 | 132 | 59.1 | 1440 | 4100 | 13.5 |
| Be | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | 0.86 | <0.5 | <0.5 | 1.46 | 0.59 | <0.5 | 0.52 | <0.5 |
| Co | 9.73 | 2.78 | 3.44 | 1.77 | 9.91 | 4.37 | 6.51 | 2.37 | 14.8 | 7.48 | 2.54 | 2.68 | 3.57 |
| Cr | 19.2 | 41.0 | 25.1 | 17.7 | 42.8 | 28.3 | 23.6 | 15.7 | 34.4 | 30.8 | 12.3 | 12.0 | 21.3 |
| Cs | 0.19 | <0.10 | 0.13 | 0.12 | 14.9 | 0.20 | 0.54 | 1.79 | 1.96 | 2.16 | 0.41 | 0.19 | 0.10 |
| Cu | 4.17 | 34.7 | 20.7 | 6.59 | 591 | 13.6 | 167 | 8.35 | 22.1 | 7.17 | 13.1 | 6.98 | 19.3 |
| Ga | 54.0 | 31.1 | 4.73 | 2.00 | 9.83 | 5.06 | 16.4 | 5.05 | 8.91 | 5.98 | 36.0 | 41.5 | 2.29 |
| Ge | 1.71 | 1.85 | 1.80 | 2.06 | 1.50 | 1.69 | 0.66 | 0.47 | 0.93 | 1.31 | 1.33 | 0.42 | 3.25 |
| Hf | 0.81 | 3.78 | 0.77 | 0.13 | 1.32 | 1.49 | 1.08 | 0.30 | 2.12 | 1.87 | 0.39 | 0.45 | 0.69 |
| Mo | 4.64 | 3.67 | 2.62 | 1.63 | 8.74 | 2.75 | <0.6 | 0.70 | 6.04 | 8.20 | 2.42 | 3.01 | 1.99 |
| Nb | 2.48 | 3.35 | 1.75 | 0.62 | 3.09 | 2.89 | 2.73 | <0.5 | 4.50 | 3.88 | 0.96 | 1.05 | 1.87 |
| Ni | 90.1 | 62.2 | 65.2 | 35.1 | 49.3 | 49.4 | 79.0 | 26.9 | 68.7 | 49.9 | 43.5 | 35.6 | 70.0 |
| Pb | 59.6 | 150 | 40.0 | 113 | 43.8 | 293 | 465 | 8.82 | 46.4 | 34.4 | 6.74 | 1.82 | 23.4 |
| Rb | <2 | <2 | <2 | <2 | 18.6 | <2 | <2 | <2 | <2 | <2 | <2 | <2 | <2 |
| Sb | 0.48 | 1.27 | 1.53 | 0.72 | 0.95 | 2.29 | 0.53 | 0.22 | 0.76 | 0.98 | 0.76 | 0.32 | 2.12 |
| Sn | 0.78 | 1.04 | 0.90 | 0.46 | 5.69 | 0.85 | 0.88 | 0.89 | 1.19 | 1.32 | 0.52 | 0.66 | 0.94 |
| Sr | 62.4 | 12.2 | 4.36 | 21.3 | 85.5 | 20.1 | 469 | 11.8 | 175 | 36.0 | 20.9 | 19.1 | 2.46 |
| Ta | <0.1 | 0.24 | <0.1 | <0.1 | 0.17 | 0.20 | <0.1 | <0.1 | 0.25 | 0.25 | <0.1 | <0.1 | <0.1 |
| Th | 1.61 | 0.34 | 1.18 | 0.18 | 2.00 | 2.68 | 2.24 | 0.26 | 4.30 | 3.52 | 0.63 | 0.70 | 1.08 |
| V | 24.7 | 56.3 | 35.3 | 31.7 | 22.2 | 34.4 | 28.3 | 20.6 | 29.1 | 53.1 | 11.7 | 12.9 | 15.5 |
| U | 0.50 | 0.97 | 1.17 | 0.95 | 0.57 | 1.00 | 0.34 | 0.56 | 1.08 | 1.10 | 0.33 | 0.32 | 0.36 |
| W | 0.60 | 3.72 | 1.58 | <0.5 | 4.24 | 0.53 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | 0.68 | 0.69 | 0.78 | 5.28 |
| Y | 4.60 | 1.71 | 4.26 | 1.03 | 8.32 | 6.90 | 10.9 | 1.19 | 9.88 | 8.17 | 4.05 | 4.75 | 3.97 |
| Zn | 362 | 241 | 101 | 160 | 253 | 221 | 245 | 136 | 282 | 392 | 125 | 131 | 258 |
| Zr | 27.0 | 230 | 30.8 | 3.21 | 42.3 | 51.2 | 39.8 | 11.8 | 68.6 | 64.3 | 14.8 | 16.2 | 35.7 |
| | <i>Редкоземельные элементы</i> | | | | | | | | | | | | |
| La | 7.40 | 1.87 | 3.15 | 1.77 | 10.4 | 11.0 | 8.76 | 2.82 | 19.8 | 13.7 | 8.34 | 9.68 | 6.16 |
| Ce | 26.8 | 12.3 | 11.7 | 6.50 | 30.9 | 30.5 | 26.4 | 8.50 | 45.6 | 26.8 | 19.1 | 23.5 | 21.9 |
| Pr | 2.13 | 0.59 | 0.94 | 0.46 | 2.15 | 2.53 | 2.54 | 0.62 | 4.12 | 3.01 | 1.81 | 2.04 | 1.41 |
| Nd | 7.99 | 2.40 | 4.03 | 2.06 | 8.50 | 9.02 | 11.4 | 2.43 | 15.1 | 11.8 | 6.48 | 7.37 | 5.75 |
| Sm | 1.98 | 0.50 | 0.90 | 0.51 | 1.75 | 1.81 | 2.02 | 0.48 | 2.65 | 2.32 | 1.06 | 1.32 | 1.09 |
| Eu | 0.45 | 0.12 | 0.20 | 0.11 | 0.38 | 0.36 | 0.57 | 0.071 | 0.52 | 0.46 | 0.24 | 0.25 | 0.25 |
| Gd | 1.64 | 0.32 | 0.83 | 0.40 | 1.52 | 1.62 | 2.30 | 0.35 | 2.88 | 2.20 | 1.04 | 1.19 | 1.06 |
| Tb | 0.29 | 0.085 | 0.18 | 0.070 | 0.28 | 0.32 | 0.38 | 0.062 | 0.44 | 0.33 | 0.20 | 0.22 | 0.19 |
| Dy | 1.64 | 0.47 | 0.92 | 0.30 | 1.57 | 1.68 | 2.11 | 0.34 | 2.09 | 1.90 | 1.04 | 1.19 | 1.05 |
| Ho | 0.30 | 0.085 | 0.20 | 0.044 | 0.29 | 0.30 | 0.38 | 0.062 | 0.50 | 0.39 | 0.18 | 0.20 | 0.20 |
| Er | 0.75 | 0.21 | 0.60 | 0.13 | 0.93 | 0.94 | 1.08 | 0.20 | 1.22 | 1.05 | 0.45 | 0.56 | 0.54 |
| Tm | 0.13 | 0.029 | 0.085 | 0.018 | 0.14 | 0.14 | 0.14 | 0.030 | 0.20 | 0.16 | 0.071 | 0.097 | 0.081 |
| Yb | 0.76 | 0.26 | 0.53 | 0.15 | 0.73 | 0.95 | 1.03 | 0.17 | 1.42 | 1.21 | 0.45 | 0.54 | 0.50 |
| Lu | 0.100 | 0.035 | 0.080 | 0.017 | 0.13 | 0.150 | 0.140 | 0.022 | 0.17 | 0.16 | 0.062 | 0.098 | 0.096 |

Примечание. Минералогические разновидности руд: M1-2/5 – кальцит-гаусманнитовая, M1-1/14 – пирохрит-гаусманнит-родохрозитовая; M1-1/2 – кариопилит-тефроит-родохрозитовая, M1-1/7 – тефроитовая, M1-1/12 – кальцит-родонитовая, M1-1/13 – тефроит-родохрозитовая, M1-1/16 – кариопилит-тефроит-кальцитовая, M1-1/3д – кариопилит-тефроитовая, M1-1/13г – тефроит-кальцит-родохрозитовая, M1-1/13е – спессартин-тефроит-родохрозитовая, M1-1/2г – кариопилит-аллеганит-родохрозитовая, M1-1/2е – кариопилит-родохрозитовая, M1-2/3а – кариопилит-тефроит-родохрозитовая.

9. Содержания (г/т) микроэлементов и РЗЭ в карбонатно-силикатных марганцевых рудах

| Элементы | Участки месторождения | | | | | | | | | | |
|--------------------------------|-----------------------|-------------|-------|-------|------|-----------------|-------|------|-------|--------|---------|
| | M1* | Магнитный-2 | | | | Усть-Пачвожский | | | | | B2** |
| | Номера проб | | | | | | | | | | |
| | M1-3/1 | M2-1a | M2-1 | M2-3 | УП-3 | УП-4 | УП-6 | УП-9 | УП-11 | УП-11a | K-256/7 |
| <i>Микроэлементы</i> | | | | | | | | | | | |
| As | 7.75 | 3.21 | 1.64 | 8.83 | 13.6 | 5.50 | 2.96 | 3.59 | 25.1 | 26.3 | 5.39 |
| Ba | 108 | 141 | 1590 | 105 | 269 | 20.1 | 166 | 20.2 | 523 | 577 | 9.67 |
| Be | <0.5 | <0.5 | 0.51 | <0.5 | 1.47 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | 2.76 |
| Co | 5.18 | 1.19 | 1.59 | 4.29 | 6.73 | 4.96 | 3.46 | 4.99 | 7.49 | 6.15 | 252 |
| Cr | 24.6 | 8.35 | 9.47 | 10.4 | 40.6 | 21.1 | 16.9 | 29.3 | 33.2 | 24.8 | 24.7 |
| Cs | <0.10 | <0.10 | <0.10 | 0.12 | 13.8 | 2.31 | 7.67 | 2.56 | 27.8 | 24.4 | 2.37 |
| Cu | 36.6 | 3.25 | 17.4 | 6.97 | 17.9 | 14.6 | 12.4 | 23.7 | 10.4 | 10.1 | 25.0 |
| Ga | 5.84 | 4.92 | 50.0 | 5.94 | 9.84 | 4.50 | 4.04 | 2.37 | 13.3 | 13.5 | 4.68 |
| Ge | 2.91 | 1.29 | 0.56 | 0.82 | 3.98 | 3.34 | 1.59 | 1.96 | 7.23 | 4.34 | 2.10 |
| Hf | 2.29 | 0.11 | 0.23 | 0.37 | 1.30 | 0.54 | 0.31 | 1.56 | 1.40 | 0.97 | 1.74 |
| Mo | <1.0 | 6.22 | 2.74 | 7.69 | 3.11 | 1.84 | 1.65 | <1.0 | <1.0 | <1.0 | 2.78 |
| Nb | 3.19 | <0.5 | 0.51 | 0.76 | 2.82 | 1.58 | 0.93 | 3.92 | 3.78 | 2.60 | 6.15 |
| Ni | 111 | 16.6 | 29.5 | 21.3 | 72.4 | 46.9 | 34.5 | 43.3 | 82.4 | 75.4 | 65.8 |
| Pb | 120 | 55.6 | 37.7 | 145 | 12.2 | 22.3 | 70.4 | 213 | 7.80 | 9.79 | 21.5 |
| Rb | <2 | <2 | <2 | <2 | 5.59 | <2 | 5.85 | 3.60 | 21.8 | 20.1 | <2 |
| Sb | 0.84 | 0.20 | 0.39 | 0.55 | 1.13 | 1.65 | 1.72 | 0.65 | 1.22 | 2.64 | 0.95 |
| Sn | 1.23 | 0.54 | 0.48 | 0.78 | 1.98 | 1.14 | 0.94 | 1.16 | 1.53 | 1.13 | 1.35 |
| Sr | 17.3 | 8.79 | 57.3 | 53.2 | 64.7 | 6.76 | 30.4 | 68.6 | 49.8 | 65.4 | 15.8 |
| Ta | 0.13 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | 0.12 | <0.1 | <0.1 | 0.23 | 0.21 | 0.14 | 0.36 |
| Th | 1.52 | 0.16 | 0.25 | 0.46 | 1.90 | 1.12 | 0.53 | 3.07 | 2.84 | 1.80 | 5.75 |
| V | 39.9 | 21.1 | 31.9 | 25.1 | 37.9 | 25.9 | 19.6 | 18.6 | 27.5 | 28.0 | 73.2 |
| U | 0.48 | 0.31 | 0.39 | 0.65 | 0.74 | 0.46 | 0.27 | 0.50 | 0.65 | 0.47 | 0.97 |
| W | 6.19 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | 1.94 | 2.69 | 0.97 | 2.76 | 3.01 | 1.74 | <0.5 |
| Y | 3.88 | 1.43 | 1.19 | 4.67 | 7.56 | 3.67 | 1.88 | 10.4 | 6.74 | 5.63 | 14.2 |
| Zn | 589 | 108 | 180 | 175 | 188 | 100 | 70.3 | 221 | 209 | 151 | 62.6 |
| Zr | 120 | 5.10 | 8.06 | 9.39 | 51.7 | 19.5 | 12.6 | 53.2 | 50.3 | 35.8 | 65.5 |
| <i>Редкоземельные элементы</i> | | | | | | | | | | | |
| La | 6.49 | 2.93 | 1.86 | 11.7 | 8.18 | 6.07 | 3.48 | 8.75 | 9.67 | 8.19 | 15.7 |
| Ce | 19.3 | 7.29 | 6.60 | 32.1 | 32.7 | 19.3 | 11.5 | 17.2 | 20.0 | 22.4 | 44.8 |
| Pr | 1.79 | 0.63 | 0.46 | 2.23 | 2.00 | 1.37 | 0.84 | 2.14 | 2.09 | 1.69 | 2.94 |
| Nd | 7.07 | 2.26 | 1.72 | 8.24 | 7.83 | 4.70 | 3.22 | 9.41 | 8.12 | 6.63 | 11.9 |
| Sm | 1.51 | 0.53 | 0.33 | 1.56 | 1.72 | 1.08 | 0.68 | 2.21 | 1.85 | 1.65 | 2.44 |
| Eu | 0.28 | 0.12 | 0.09 | 0.26 | 0.39 | 0.19 | 0.15 | 0.46 | 0.42 | 0.37 | 0.63 |
| Gd | 1.25 | 0.36 | 0.33 | 1.29 | 1.61 | 0.95 | 0.56 | 2.23 | 1.42 | 1.24 | 2.34 |
| Tb | 0.23 | 0.073 | 0.052 | 0.23 | 0.25 | 0.16 | 0.094 | 0.37 | 0.27 | 0.22 | 0.40 |
| Dy | 1.19 | 0.33 | 0.33 | 1.23 | 1.48 | 0.82 | 0.58 | 1.95 | 1.49 | 1.32 | 2.16 |
| Ho | 0.19 | 0.061 | 0.058 | 0.20 | 0.32 | 0.18 | 0.081 | 0.40 | 0.28 | 0.25 | 0.47 |
| Er | 0.63 | 0.20 | 0.16 | 0.60 | 0.81 | 0.48 | 0.29 | 1.05 | 0.94 | 0.73 | 1.41 |
| Tm | 0.10 | 0.028 | 0.027 | 0.097 | 0.14 | 0.074 | 0.043 | 0.15 | 0.16 | 0.10 | 0.20 |
| Yb | 0.74 | 0.18 | 0.18 | 0.59 | 0.66 | 0.47 | 0.27 | 0.88 | 0.76 | 0.64 | 1.53 |
| Lu | 0.13 | 0.024 | 0.022 | 0.069 | 0.12 | 0.073 | 0.041 | 0.15 | 0.13 | 0.12 | 0.22 |

Примечание. *M1 – участок Магнитный-1, **B2 – участок Восточный-2. Минералогические разновидности руд: M1-3/1 – кариопилит-тефроит-родохрозитовая, M2-1a – сонолит-тефроит-родохрозитовая, M2-1 – тефроитовая, M2-3 – тефроит-родохрозитовая, УП-3 – кариопилит-родонит-родохрозитовая, УП-4 – тефроит-кариопилит-родохрозитовая, УП-6 – бементит-родохрозитовая, УП-9 – родонит-кариопилит-кальцитовая, УП-11 – родонит-парсеттенситовая, УП-11a – кальцит-парсеттенсит-родонитовая, K-256/7 – кварц-родонит-родохрозитовая.

10. Химический состав (масс. %) оксидных (гипергенных) марганцевых и железных руд

| Компоненты | Участки месторождения | | | | | | | | | | | |
|---|-----------------------|--------|--------|--------|--------|--------|-------------|-------------|-------|-------------|--------|---------|
| | Магнитный-1 | | | | | | Магнитный-2 | Восточный-1 | | Восточный-2 | | |
| | Номера проб | | | | | | | | | | | |
| | M1-1/3б | M1-3/2 | M1-5/2 | M1-5/4 | M1-5/5 | M1-7/1 | M1-7/2 | M2-5 | M2-6 | K-8/1 | K-8/2 | K-18/20 |
| SiO ₂ | 43.03 | 3.14 | 24.38 | 2.54 | 23.14 | 6.50 | 4.25 | 1.28 | 1.41 | 13.24 | 19.16 | 8.86 |
| TiO ₂ | 0.03 | 0.08 | 0.18 | 0.09 | 0.02 | 0.37 | 0.01 | 0.03 | 0.05 | 0.17 | 0.08 | 0.02 |
| Al ₂ O ₃ | 0.82 | 1.18 | 4.37 | 0.80 | 0.31 | 5.31 | 2.46 | 0.57 | 0.65 | 0.69 | 1.96 | 0.74 |
| Fe ₂ O ₃ ^{общ} | 1.15 | 1.20 | 1.29 | 4.87 | 1.28 | 2.48 | 1.29 | 0.37 | 1.04 | 70.89 | 18.71 | 12.92 |
| MnO ^{общ} | 43.25 | 71.76 | 52.84 | 70.08 | 57.66 | 64.46 | 66.03 | 84.61 | 78.36 | 0.49 | 36.83 | 59.03 |
| MgO | 0.33 | 0.42 | 1.88 | 0.22 | 0.14 | 0.28 | 0.40 | 0.06 | 0.09 | 0.08 | 3.28 | 0.06 |
| CaO | 2.65 | 4.00 | 0.35 | 3.28 | 2.65 | 5.29 | 6.68 | 0.85 | 2.11 | 0.29 | 3.51 | 2.47 |
| Na ₂ O | <0.05 | <0.05 | <0.05 | <0.05 | <0.05 | <0.05 | <0.05 | <0.05 | 0.09 | <0.05 | <0.05 | <0.05 |
| K ₂ O | 0.01 | 1.20 | 0.04 | 1.34 | 0.47 | 0.64 | 0.95 | 0.09 | 1.01 | 0.05 | 0.05 | 0.55 |
| P ₂ O ₅ | <0.05 | 0.33 | 0.09 | 0.22 | 0.11 | 0.31 | 0.20 | 0.11 | 0.19 | 0.12 | 0.06 | 0.37 |
| П.п.п. | 8.68 | 16.66 | 14.59 | 16.58 | 14.20 | 14.36 | 17.72 | 12.04 | 14.99 | 13.99 | 16.36 | 14.98 |
| С у м м а | 100.05 | 100.02 | 100.06 | 100.07 | 100.03 | 100.05 | 100.04 | 100.06 | 99.99 | 100.06 | 100.05 | 100.05 |
| <i>Литохимические модули</i> | | | | | | | | | | | | |
| Mn/Fe | 42.3 | 67.4 | 46.2 | 16.2 | 50.8 | 29.3 | 57.8 | 259.1 | 84.9 | 0.01 | 2.2 | 5.2 |

Примечание. Минералогические разновидности руд: M1-1/3б – окисленная кариопилит-родохрозит-тефроитовая (замещение вернадитом и бернесситом агрегата тефроита, кариопилита и родохрозита), M1-3/2 – пиролюзитовая, M1-5/2 и M1-5/4 – бернессит-криптомелановые, M1-5/5 – вернадит-бернесситовая, M1-7/1 – вернадит-бернесситовая (с реликтами сплессартина), M1-7/2 – рансьеит-криптомелановая, M2-5 – нсутит-пиролюзитовая, M2-6 – вернадит-криптомелан-рансьеитовая, K-8/1 – кварц-гётитовая, K-8/2 – вернадит-тодорokitовая, K-18/20 – гизингерит-нсутитовая.

11. Содержания (г/т) микроэлементов и РЗЭ в оксидных (гипергенных) марганцевых и железных рудах

| Элементы | Участки месторождения | | | | | | | | | | | |
|----------------------|-----------------------|--------|--------|--------|--------|--------|-------------|-------------|-------|-------|-------|---------|
| | Магнитный-1 | | | | | | Магнитный-2 | Восточный-1 | | B2* | | |
| | Номера проб | | | | | | | | | | | |
| | M1-1/3б | M1-3/2 | M1-5/2 | M1-5/4 | M1-5/5 | M1-7/1 | M1-7/2 | M2-5 | M2-6 | K-8/1 | K-8/2 | K-18/20 |
| <i>Микроэлементы</i> | | | | | | | | | | | | |
| As | 10.9 | 18.3 | 34.9 | 19.6 | 23.3 | 9.17 | 12.1 | 39.3 | 16.7 | 12.4 | 90.6 | 26.6 |
| Ba | 172 | 1840 | 5650 | 154 | 126 | 118 | 687 | 8710 | 15560 | 83.5 | 32.7 | 102 |
| Be | 1.86 | <0.5 | <0.5 | 1.31 | <0.5 | <0.5 | 7.51 | <0.5 | 1.81 | 1.41 | <0.5 | <0.5 |
| Co | 2.19 | 4.59 | 4.24 | 6.97 | 0.99 | 7.26 | 2.03 | 1.79 | 3.18 | 16.1 | 55.4 | 19.8 |
| Cr | 27.3 | 28.5 | 34.9 | 25.7 | 42.8 | 41.0 | 31.3 | 28.2 | 42.6 | 85.5 | 30.9 | 49.6 |
| Cs | 0.95 | 1.85 | 0.16 | 4.07 | 3.61 | 10.3 | 10.7 | 0.15 | 0.96 | 8.29 | 15.8 | 6.21 |
| Cu | 26.7 | 11.5 | 10.5 | 8.45 | 11.3 | 15.8 | 7.96 | 21.2 | 32.4 | 151 | 16.5 | 23.6 |
| Ga | 5.18 | 32.1 | 30.1 | 3.95 | 3.36 | 7.90 | 16.9 | 38.2 | 39.7 | 3.87 | 3.18 | 3.57 |
| Ge | 0.65 | 0.94 | 8.20 | 0.85 | 1.15 | 2.92 | 0.40 | 1.13 | 0.80 | 1.96 | 3.33 | 0.46 |
| Hf | 0.21 | 0.34 | 1.06 | 0.34 | 0.17 | 2.23 | 0.13 | 0.27 | 0.29 | 1.01 | 0.52 | 0.28 |
| Mo | 1.65 | 6.52 | 2.17 | 9.38 | 2.02 | 7.34 | 77.7 | 17.2 | 28.4 | 12.5 | 3.13 | 14.6 |
| Nb | 0.68 | 1.20 | 10.6 | 0.94 | 0.62 | 6.66 | <0.05 | 0.62 | 0.84 | 2.99 | 3.23 | 2.09 |
| Ni | 30.9 | 93.7 | 117 | 125 | 28.9 | 113 | 28.7 | 26.4 | 63.1 | 61.4 | 51.8 | 29.0 |
| Pb | 37.6 | 34.2 | 17.9 | 116 | 10.4 | 7.82 | 32.9 | 28.9 | 28.0 | 217 | 14.3 | 11.7 |
| Rb | <2 | 12.6 | <2 | 22.9 | 14.7 | 16.6 | 23.3 | <2 | 13.1 | <2 | 4.12 | 5.21 |
| Sb | 1.17 | 6.93 | 3.76 | 3.34 | 2.52 | 3.70 | 3.02 | 1.13 | 2.08 | 3.24 | 1.53 | 2.27 |
| Sn | 1.94 | 1.20 | 1.89 | 1.34 | 1.29 | 2.39 | 1.96 | 1.55 | 1.35 | 1.81 | 1.40 | 1.31 |
| Sr | 108 | 1560 | 25.6 | 1560 | 963 | 998 | 986 | 118 | 679 | 7.65 | 94.7 | 695 |
| Ta | <0.1 | <0.1 | 2.27 | <0.1 | <0.1 | 0.36 | <0.1 | <0.1 | 0.18 | 0.11 | <0.1 | <0.1 |
| Th | 0.29 | 0.40 | 1.30 | 0.31 | 0.15 | 7.60 | 0.11 | 0.15 | 0.36 | 1.47 | 0.91 | 0.20 |
| V | 30.3 | 45.5 | 31.2 | 33.0 | 17.9 | 53.2 | 163 | 76.6 | 49.1 | 50.7 | 28.0 | 25.0 |
| U | 0.22 | 1.48 | 0.57 | 2.22 | 0.71 | 1.94 | 3.87 | 3.27 | 3.61 | 14.4 | 1.16 | 3.14 |
| W | 0.92 | 5.29 | 5.62 | 2.25 | 1.55 | 4.11 | 0.81 | 2.57 | 2.22 | 1.12 | 2.66 | 1.63 |
| Y | 2.60 | 8.77 | 6.14 | 5.76 | 2.07 | 8.52 | 2.17 | 0.86 | 7.79 | 5.32 | 9.10 | 4.29 |
| Zn | 125 | 429 | 318 | 390 | 86.9 | 448 | 1340 | 190 | 3110 | 149 | 300 | 332 |
| Zr | 10.6 | 13.7 | 32.7 | 10.6 | 9.29 | 91.5 | 10.6 | 9.69 | 11.9 | 36.7 | 19.5 | 9.68 |

| Элементы | Участки месторождения | | | | | | | | | | | |
|--------------------------------|-----------------------|--------|--------|--------|--------|--------|-------------|-------------|-------|-------|-------|---------|
| | Магнитный-1 | | | | | | Магнитный-2 | Восточный-1 | | B2* | | |
| | Номера проб | | | | | | | | | | | |
| | M1-1/36 | M1-3/2 | M1-5/2 | M1-5/4 | M1-5/5 | M1-7/1 | M1-7/2 | M2-5 | M2-6 | K-8/1 | K-8/2 | K-18/20 |
| <i>Редкоземельные элементы</i> | | | | | | | | | | | | |
| La | 3.47 | 9.80 | 7.22 | 8.18 | 2.11 | 11.0 | 2.01 | 0.82 | 6.38 | 5.17 | 9.80 | 6.34 |
| Ce | 6.92 | 25.4 | 28.1 | 25.1 | 7.26 | 37.9 | 3.74 | 8.88 | 26.1 | 15.4 | 46.0 | 20.1 |
| Pr | 0.92 | 2.02 | 2.17 | 2.08 | 0.68 | 2.25 | 0.37 | 0.20 | 1.29 | 0.94 | 2.03 | 1.29 |
| Nd | 3.47 | 7.90 | 9.13 | 9.06 | 2.65 | 9.37 | 1.66 | 0.69 | 5.57 | 3.67 | 7.72 | 4.92 |
| Sm | 0.59 | 2.29 | 3.19 | 1.83 | 0.62 | 1.93 | 0.43 | 0.31 | 1.16 | 0.70 | 1.91 | 1.00 |
| Eu | 0.12 | 0.40 | 0.65 | 0.38 | 0.12 | 0.48 | 0.10 | 0.09 | 0.24 | 0.19 | 0.27 | 0.23 |
| Gd | 0.57 | 1.42 | 1.77 | 1.70 | 0.49 | 1.62 | 0.33 | 0.16 | 1.06 | 0.90 | 1.94 | 1.08 |
| Tb | 0.097 | 0.28 | 0.34 | 0.26 | 0.096 | 0.26 | 0.048 | 0.033 | 0.18 | 0.14 | 0.28 | 0.19 |
| Dy | 0.47 | 1.54 | 1.64 | 1.51 | 0.48 | 1.64 | 0.31 | 0.20 | 0.97 | 0.91 | 1.62 | 0.86 |
| Ho | 0.12 | 0.26 | 0.33 | 0.23 | 0.11 | 0.40 | 0.056 | 0.046 | 0.18 | 0.20 | 0.34 | 0.19 |
| Er | 0.22 | 0.95 | 0.90 | 0.58 | 0.27 | 0.92 | 0.10 | 0.10 | 0.47 | 0.51 | 0.85 | 0.48 |
| Tm | 0.044 | 0.17 | 0.13 | 0.098 | 0.027 | 0.17 | 0.020 | 0.020 | 0.047 | 0.10 | 0.11 | 0.070 |
| Yb | 0.18 | 0.81 | 0.69 | 0.64 | 0.21 | 0.97 | 0.083 | 0.11 | 0.49 | 0.57 | 0.73 | 0.40 |
| Lu | 0.028 | 0.15 | 0.10 | 0.087 | 0.057 | 0.15 | 0.016 | 0.038 | 0.064 | 0.10 | 0.14 | 0.067 |

П р и м е ч а н и е. *B2 – участок Восточный-2. *Минералогические разновидности руд*: M1-1/36 – окисленная кариопилит-родохрозит-тефроитовая (замещение вернадитом и бернесситом агрегата тефроита, кариопилита и родохрозита), M1-3/2 – пиролюзитовая, M1-5/2 и M1-5/4 – бернессит-криптомелановые, M1-5/5 – вернадит-бернесситовая, M1-7/1 – вернадит-бернесситовая (с реликтами спессартина), M1-7/2 – рансьеит-криптомелановая, M2-5 – нсутит-пиролюзитовая, M2-6 – вернадит-криптомелан-рансьеитовая, K-8/1 – кварц-гётитовая, K-8/2 – вернадит-гидроокисловатая, K-18/20 – гизингерит-нсутитовая.

О г л а в л е н и е

| | |
|---|-----|
| ВВЕДЕНИЕ | 3 |
| Г л а в а 1. ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ЗАЛЕГАНИЯ РУДОНОСНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ | 5 |
| Г л а в а 2. ПЕТРОГРАФИЯ РУДОНОСНЫХ МЕТАОСАДКОВ | 10 |
| Вмещающие породы | – |
| Железные и марганцевые руды | 11 |
| Ассоциации пород основного объема залежей | – |
| Гипергенные минералы | 15 |
| Г л а в а 3. МИНЕРАЛОГИЯ ЖЕЛЕЗНЫХ И МАРГАНЦЕВЫХ РУД | 18 |
| Общие сведения | – |
| Характеристика минералов | 21 |
| Г л а в а 4. ГЕОХИМИЯ РУДОНОСНЫХ МЕТАОСАДКОВ | 50 |
| Породы основного объема рудоносных залежей | – |
| Гипергенные руды | 64 |
| Г л а в а 5. ГЕНЕЗИС РУДОНОСНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ | 66 |
| Накопление железо- и марганцевоносных отложений | – |
| Обобщение и интерпретация геологических данных | – |
| Модель формирования рудоносных отложений | 70 |
| Постседиментационные преобразования рудоносных отложений | 74 |
| Обобщение и генетическая интерпретация минералогических данных | – |
| Физико-химический анализ минеральных равновесий | 93 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ | 96 |
| ЛИТЕРАТУРА | 99 |
| ПРИЛОЖЕНИЯ | 106 |

Научное издание

Алексей Ильич Брусницын

**ПАРНОКСКОЕ
МАРГАНЦЕВОЕ МЕСТОРОЖДЕНИЕ,
ПОЛЯРНЫЙ УРАЛ:
минералогия, геохимия и генезис руд**

Редактор *Э. А. Горелик*
Верстка *Н. В. Беляевой*

Подписано в печать с оригинал-макета 09.02.2015.
Формат 70×108 ¹/₁₆. Печать офсетная. Усл. печ. л. 8,8.
Уч.-изд. л. 14,13 + 1,03 (вкл.). Тираж 100 экз. Заказ № 30.

Оригинал-макет подготовлен в Институте наук о Земле СПбГУ
в участке Службы оперативной полиграфии ректората
по направлениям «география, геология, геоэкология
и почвоведение» Издательства СПбГУ.
199034, С.-Петербург, Университетская наб., 7/9.