Литосфера, 2005, № 1, с. 109-127

УДК553.21/.24:549.74

ОМАРГАНЦОВАШЕЫЕ ДОЛОМИТОЛИТЫ КАК ПРИМЕР ЭПИГЕНЕТИЧЕСКОГО МАРГАНЦЕВОГО О РУДЕ НЕНИЯ

В.И. Силаев, ЕЛ. Котова

Институт геологии Коми научного центра Уральского Отделения РАН

167982, Сыктывкар, ул. Первомайская, 54

E-mail: ENKotova@geo.komisc.ru

Поступила в редакцию 30 октября 2003 г.

Детально исследована эпигенетическая карбонатно-марганцевая минерализация, приуроченная к обводненным принадвиговым зонам тектонического дренажа и внутрипластового разрушения. Выявлено, что состав этой минерализации определяется фазово-гомогенными доломит-кутнагоритовыми твердыми растворами и ферромагнезиородохрозитом, развивающимися по исходному доломиту с длительным сохранением структуры материнских пород. Данные электронной микроскопии, ИКС и ЭПР дают основание рассматривать эпигенетическое омарганцевание как результат непосредственного замещения ионов магния на ионы марганца в структуре доломита. В соответствии с такой моделью исходные доломиты рассматриваются как катионит – Mg^{2+}, а пластовые воды как ионообменник – $Мп^{2+}$. Рассмотрены возможности реализации ионообменного механизма омарганцевания в условиях карстогенеза, а также при формировании зон вторичного инфильтрационного обогащения, стратиформных «марганцовистых известняков» и так называемых «стратиграфических уровней» накопления марганца в осадочных карбонатных породах.

Ключевые слова: *доломит, кутнагорит, родохрозит, омарганцевание, ионный обмен, изоморфизм.*

ENRICHED MANGANOUS DOLOMITES AS AN EXAMPLE OF EPIGENETIC MANGANOUS MINERALIZATION

V.I. Silaev, Ye.N. Kotova

Institute of Geology, Komi Science Center, Urals Branch of RAS

Epigenetic carbonate-manganous mineralization related to the zones of tectonic drainage and inter-bedded destruction was studied in detail. It was determined that the composition of the mineralization is defined by phase-homogenous dolomite-kutnahoritic solid solutions and ferromagnesiorhodochrosite developing from the parent dolomite with a long preservation of the structure of the bed rocks. Dates of electronic microscopy, IR and ESR spectroscopy allow considering epigenetic manganganese enrichment as a result of direct exchange of magnesium ions into manganese ions in the dolomite structure. According to this model the parent dolomites are considered as source - Mg^{2+}, stratal waters are considered as exchanger - Mn^{2+}. The consideration is given to possibility of realization of the mechanism of ion exchange of manganezation under the karstogenesis condition as well as at formation of the zones of secondary infiltration enrichment, stratimorphic "manganic limistones" of so-called "stratigraphic levels" of regional manganese enrichment of sedimentary carbonate rocks.

Keywords: *dolomite, kutnahorite, rhodochrosite, manganese enrichment, ion exchange, isomorphism.*

Непрерывно накапливающийся фонд новых геологических и минералого-геохимических данных свидетельствует о развитии в природе не только сингенетических (осадочных, вулканогенно-осадочных), но и эпигенетических марганцерудных месторождений. Очевидно, что генезис последних в целом может вполне удовлетворительно трактоваться с позиции теории гипергенно-экзогенного эпигенетического рудообразования [Перельман и др., 1968].

Однако при этом часто остается неопределенность в отношении конкретного механизма омарганцевания, которая далеко не всегда разрешается в рамках традиционных воззрений. Именно с проблемой такого рода мы столкнулись при изучении карбонатно-марганцевой минерализации, выявленной на одной из новых перспективных марганценосных площадей Полярного Урала [Сосновцев, 1997; Силаев и др., 2002].

Геологическая позиция и общая характеристика омарганцованных пород

Проведенные в последние годы на Полярном Урале исследования показали, что основные перспективы региональной маарганценосности связаны здесь с карбонатно-кремнистой толщей няньворгинской свиты D -C_r Породы этой свиты смяты в систему линейных складок, опрокинутых и надвинутых с небольшой амплитудой в северо-западном направлении. К приподошвенным частям шарьированных пластин и приурочено на Полярном Урале большинство марганцевых рудопроявлений. Можно предполагать, что упомянутые объекты контролируются принадвиговыми зонами тектонического дренажа и внутрипластового разрушения [Силаев, 2001]. Как известно, именно с такими структурами часто связаны подземное карстование [Мигунов, Майдль, 1992], минерализация так называемых водоносных (палеоводоносных) горизонтов [Германов, 1953], а также промышленное эпигенетическое оруденение [Кудрявцев, 1991; Цыкин, 1992; Кисляков, Щеточкин, 2000].

Рудовмещающая няньворгинская свита представлена глубоководными отложениями, отнесенными А.И. Елисеевым к кремнисто-сланцевой (талеровой) формации. В разрезе свиты наблюдаются (снизу вверх):

1. Переслаивающиеся темно-серые и зеленовато-серые кремнистые сланцы, масссивные силициты и более светлые карбонатно-кремнистые сланцы. Мощность 100-120 м.
2. Сланцы кремнистые и филлитовидные. темно-серые до почти черных с прослоями силицитов. Мощность 20-50 м.
3. Сланцы кремнистые темно-серые, лиловые и зеленоватые с линзами и прослоями массивных кремнисто-карбонатных пород. Мощность 20-60 м.
4. Пачка «полосатиков» – линзовидно-полосчатых карбонатно-кремнистых сланцев и силицитов с линзами и прослоями кремнистых карбонатолитов. Мощность 60-100 м.
5. Сланцы известково-кремнистые темно-серые и зеленовато-серые, силициты и кремнистые карбонатолиты. Мощность 40-60 м.

По данным В. А. Салдина [Салдин, 1999], конодонты в сланцах верхней части няньворгинской свиты отвечают зоне *anchoralis,* датирующейся ранним визе.

Марганцевая минерализация в плане и по разрезу няньворгинской свиты распределена спорадически с образованием отдельных участков аномального обогащения. Одним из наиболее интересных является участок Кемьрезьрузь, на котором карбонатная и оксидно-карбонатная минерализация связана с пропластками и линзами кремнисто-доломитовых пород. Последние по составу и литологии образуют практически непрерывный ряд от кремнистых до-ломитолитов до доломитистых силицитов. Наиболее омарганцованными являются промежуточные члены этого ряда, определяющиеся в рамках современной номенклатуры осадочных пород как доломитовые мергели или домериты [Шванов и др., 1998]. Однако в отличие от собственно мергелей в исследуемых нами мерге-леподобных породах некарбонатная часть сложена не глинистым, а кремнистым материалом. Поэтому в конечном итоге мы их определяем как силициодомериты.

Доломитолиты кремнистые, неомарганцованные. Массивная, микро-тонкозернистая порода темно-серого цвета с сетью редких тонких кварцевых и кварц-карбонатных прожилок перекристаллизации толщиной от 0.05 до 0.2 мм. Кварцевые зерна по своей величине соизмеримы с толщиной прожилок, погасание зерен - нормальное. Под микроскопом матрикс породы в основном сложен агрегатом ксеноморфных, реже чечевицеобразных карбонатных зерен размером 0.02-0.1 мм. На фоне основной тонкокристаллической массы более темным цветом выделяются небольшие участки с микрозернистой структурой (0.01-0.03 мм).

Силициодомериты слабо омарганцованные. Массивно-брекчиевидная, тонко-мелкозернистая порода серого цвета. Под микроскопом наблюдается агрегат чечевицеобразных, часто угловатых зерен карбоната размером от 0.05 до 0.2 мм. В относительно крупных зернах наблюдаются трещины спайности. В единичных случаях обнаруживается их полисинтети-

ческое двойникование. На фоне карбонатной массы выделяются отдельные индивиды, их гломеровые сростки, гнезда и микропрожилки кварца. Кварцевые зерна имеют нормальное погасание и отличаются в 2-10 раз большим, чем у карбонатов, размером, достигающим 0.5 мм. Для некоторых микропрожилок кварца отмечается параллельно-шестоватая текстура.

Силициодомериты кремнистые, слабо омарганцованные. Массивно-слоистая, тонкомелкозернистая порода серого до темно-серого цвета. Состоит из чередующихся почти мономинеральных карбонатных и кварцевых участков размером 1-2 и более мм. Карбонатные участки сложены агрегатом ксеноморфных зерен размером 0.05-0.2 мм. Наиболее крупные зерна в скрещенных николях обнаруживают гетеро-фазность, выступающую как ламеллевидно-полигональная неоднородность. На кварцевых участках наблюдается гранобластовый агрегат, размер зерен в котором варьирует в пределах 0.02-0.1 мм. Редкие порфиробласты достигают здесь 0.2-0.5 мм. Погасание кварцевых зерен нормальное. Примесь карбоната для кварцевых участков не характерна.

Силициодомериты умеренно омарганцованные. Пятнисто-массивные, мелко-грубозернистые породы темно-серого цвета. Основная масса сложена агрегатом ксеноморфных карбонатных зерен размером 0.1-2 мм. Зерна карбонатов – прозрачные, незамутненные продуктами гидролиза. Кварц наблюдается в виде гломеробластовых обособлений размером 0.2-2 мм и многочисленных линзо-видно-прожилковых выделений примерно той же величины. Именно последние придают породе пятнисто-сетчатую текстуру. Наиболее толстые прожилки сложены стебельчатым кварцем параллельно-шестоватой текстуры. На приосевых участках таких прожилок шес-товатый агрегат сменяется гранобластовым. В качестве акцессориев в рассматриваемых породах наблюдаются отдельные выделения размером от 2 до 50 микрон апатита и REE ортофосфатов – ксенотима и монацита.

Силициодомериты сильно омарганцованные. Пятнисто-массивная, крупнозернистая порода темносерого цвета. Под микроскопом она состоит из чередующихся карбонатных и кварцевых участков. Первые в основном сложены гетерогранобластовым агрегатом карбонатных зерен, размер которых варьирует от 0.4 до 2 мм. В карбонатной массе наблюдаются явно более поздние выделения тонкочешуйчатого бементита. Под микроскопом многие индивиды карбонатов замутнены тонкодисперсными продуктами гидролиза и разбиты микротрещинами, заполненными буровато-черным материалом. Толщина таких микротрещин колеблется от 0.02 до 0.05 мм. Точно такой же материал фиксируется и в порах выщелачивания, размер которых достигает 3 мм. Методом рентгеновской дифрак-тометрии было установлено, что в составе буровато-черного материала преобладают плохо окристаллизованные марганцевые оксигидроксиды. Кварцевые участки рассматриваемой породы отличаются более однородной структурой. На них также, как и на карбонатных участках, наблюдаются прожилковидные скопления тонких чешуек бементита.

Геохимические особенности омарганцевания

По степени омарганцевания исследуемые карбонатолиты варьируют в диапазоне от пород с субкларковым содержанием марганца до сильно омарганцованных силициодомеритов, отвечающих понятию «полуокисленные карбонатно-марганцевые руды» (табл. 1). Содержание общего MnO в этих образованиях последовательно возрастает от 0.05-0.1 до 25-28 мас.%. Примерно с уровня $MnO_{общ} = 10$ мас.% в исследуемых породах начинает обнаруживаться $Mn0_2$, количество и доля которого в общем балансе марганца прямо коррелируют со степенью общего омарганцевания. Так, в умеренно обогащенных марганцем силициодомеритах доля диоксида не превышает и 10 отн.%, а в сильно омарганцованных составляет 35-65 отн.%. На резко гетеровалентный характер марганца в сильно омарганцованных породах указывает и величина пероксид-ного модуля, варьирующая от 0.5 до 1.

Исследуемые породы и руды относительно бедны литофильными элементами-примесями. Содержание Ga, Mo, Zr, Ba, Sr, REE в них ограничивается пределами 10-100 г/т. По концентрации сидерофильных и халькофиль-ных малых элементов лороды резко распадаются на две группы (табл. 2). Практически неомарганцованные доломитолиты и силициодомериты характеризуются до- или субкларковыми содержаниями этих элементов, что вообще

Таблица 1

Химический состав в различной степени омарганцованных карбонатолитов участка Кемьрезьрузь (мас.%)

N п/п	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	$MnO_{общ}$	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	CO_2	H_2O	Сумма	MnO_2	MnO	$\frac{MnO_2}{Mn}$	ГМ
1	13.86	0.01	0.17	0.31	0.17	0.1	18.64	26.01	0.14	0.01	0.12	39.07	0.56	99.17	Не обн.	0.1	0	0.04
2	34.14	0.02	1.87	1.23	0.78	1.19	12.08	19.08	0.96	0.08	0.06	28.56	0.20	100.25	Не обн.	1.19	0	0.09
3	70.91	0.03	0.49	2.17	0.57	3.01	3.59	7.53	0.05	0.14	0.03	11.06	0.22	99.80	Не обн.	3.01	0	0.04
4	27.95	0.03	0.85	4.35	Не обн.	13.93	6.33	18.75	0.28	0.09	0.14	27.67	0.52	100.89	12.96	12.51	0.11	0.23
5	51.7	Не опр.	Не опр.	4.32	0.05	15.8	1.98	7.38	Не опр.	Не опр.	0.38	18.05	Не опр.	99.66	12.2	5.75	1.0	0.32
6	40.22	0.05	1.42	4.02	3.75	24.96	2.32	8.04	0.15	0.38	0.12	13.48	1.82	100.73	10.82	16.0	0.56	0.40

Примечание. 1 - доломитолит кремнистый, неомарганцованный; 2 - силициодомерит слабо омарганцованный; 3 - силициодомерит кремнистый, слабо омарганцовслный; 4 - силициодомерит умеренно омарганцованный; 5 - силициодомерит кремнистый, умеренно омарганцованный; 6 - силициодомерит сильно омарганцованный (полуокисленные карбонатно-марганцевые руды). Формула гидролизатного модуля: rM=($Ti0_2$+Al203+$Fe_2$03-i-Mn02)/Si02.

Таблица 3

Химический и нормативный минально-минеральный состав карбонатной части пород участка Кемьрезьруз

№	Компоненты, мас. %						Миналы, мол.%				Минералы, %		
п/п	CO_2	CaO	MgO	MnO	FeO	Нераств. остаток	$CaCO_3$	$MgCO_3$	$MnCO_3$	$FeCO_3$	Кальцит	Доломит (кутнагорит)	Родохрозит
1	39.34	25.42	18.42	0.06	0.11	14.95	50.77	49.23	–	–	1.54	98.46	–
2	28.24	18.92	12.05	1.27	0.62	38.33	52.85	46.95	0.4	–	5.3	94.7	–
3	11.65	7.43	3.96	3.01	0.55	73.26	51.11	36.39	12.5	–	2.22	97.78	–
4	18.17	12.47	4.04	6.29	–	59.03	54.01	24.5	21.49	–	8.02	91.98	–
5	5.09	3.7	0.39	3.36	0.65	84.74	56.35	19.01	24.64	–	25.23	74.77	–
6	13.79	7.59	1.08	10.06	–	67.48	44.54	8.88	46.58	–	–	89.08	10.92
7	18.58	5.11	1.21	16.9	–	56.27	21.62	7.17	56.35	14.86	–	43.24	56.76

Примечание. 1 - доломитолит кремнистый, неомарганцованный; 2 - силициодомерит неомарганцованный; 3 - силициодомерит кремнистый, слабо омарганцованный; 4 - силициодомерит кремнистый, умеренно омарганцованный; 5 - силицит карбонатный, умеренно омарганцованный; 6 - силициодомерит кремнистый, сильно омарганцованный (полуокисленные карбонатно-марганцевые руды); 7 - силициодомерит кремнистый, сильно омарганцованный (полуокисленные карбонатно-марганцевые руды).

Таблица 2

Среднее содержание важнейших элементов-примесей в породах участка Кемьрезьрузь (г/т)

№ п/п	Cn	Co	Ni	Cr	Zn	Pb
1	–	10 0.55	30 0.52	–	50 0.6	–
2	–	20 1.11	30 0.52	–	90 1.08	–
3	30 0.64	20 1.11	40 0.69	50 0.86	60 0.72	50 3.1
4	110 2.34	30 1.67	50 0.86	–	50 0.6	50 3.13
5	40 0.85	30 1.67	110 1.9	–	70 0.84	–

Примечание. Выше черты - содержание, ниже черты - кларк концентрации (кларки по А.П. Виноградову). Породы: 1 - доломитолит кремнистый, неомарганцованный; 2-силициодомерит слабо омарганцо-ванный; 3 - силициодомерит кремнистый, слабо омарганцованный; 4 - силициодомерит умеренно омарган-цованный; 5 - силициодомерит сильно омарганцованный.

свойственно седиментогенно-диагенетическим карбонатолитам. В обогащенных маарганцем породах, напротив, содержание элементов-сидерофилов и халькофилов существенно возрастает, достигая уровня, ранее отмеченного для гипергенно-инфильтрационных квалузитов [Силаев и др., 1996].

Важно также отметить, что в рассматриваемом ряду в различной степени омарганцованных пород происходит и явно упорядоченное изменение величины так называемого гидролизатного модуля [Юдович, Кетрис, 1986]. Неомарганцованные карбонатолиты по этому геохимическому показателю соответствуют силитам (фтанитам), умеренно омарганцованные – миосилитам (кремнисто-глинистым сланцам), а наиболее обогащенные маарганцем – сиаллитам (глинистым сланцам). Очевидно, что такая тенденция свидетельствует о возрастании гидролизатности в направлении от неомарганцованных к омарганцованным породам, т.е. в нашем случае омарганцевание, несомненно, сопровождалось гидролитическим разложением карбонатолитов.

По данным химического анализа солянокислых вытяжек, карбонатная составляющая исследуемых неомарганцованных пород практически нацело сложена доломитом. В умеренно омарганцованных породах появляется небольшая примесь кальцита, а в сильно омарганцованных - место кальцита занимает родохрозит, количество которого может превышать содержание двойного карбоната (табл. 3). Расчеты показали, что карбонатные компоненты весьма контрастно подразделяются на две резко ан-тогонистичные группы: $CaCO_3$, $MgCO_3$ (доломит, кальцит), с одной стороны, и $MnCO_3$, $FeCO_3$ (марганцевые карбонаты) – с другой (табл. 4).

Таблица 4

Корреляция карбонатных миналов и нормативных карбонатов в омарганцованных породах

$CaCO_3$	1	$CaCO_3$+$MgCO_3$ +кальцит+доломит						
$MgCO_3$	0.56	1	$MnCO_3$+$FeCO_3$+родохрозит (кутнагорит)					
$MnCO_3$	-0.75	-0.97	1					
$FeCO_3$	-0.95	-0.52	0.68	1				
Кальцит	0.51	0	0	0	1			
Доломит	0.82	0.7	-0.77	-0.91	0	1		
Родохрозит (кутнагорит)	-0.98	-0.62	0.78	0.98	0	-0.91	1	

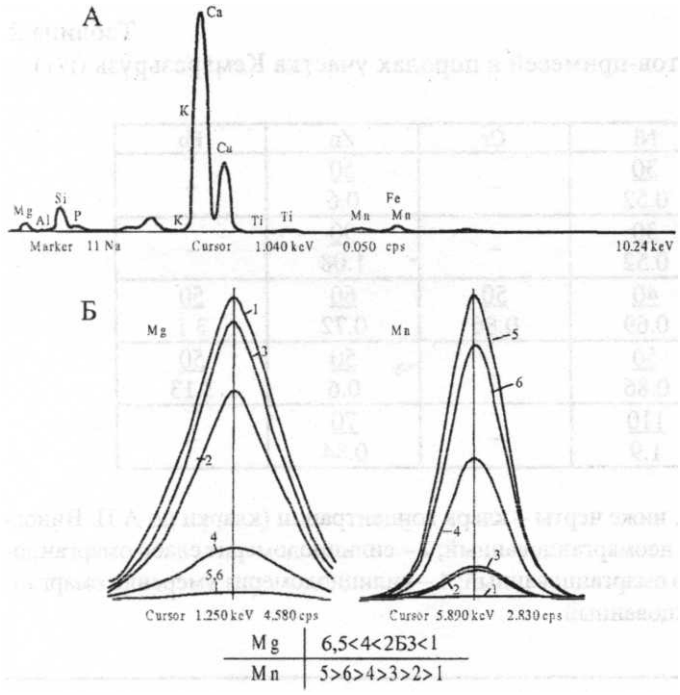


Рис. 1. Корреляция содержаний магния и марганца в ряду омарганцованных пород участка Кемьрезьрузь: А – типичный вид энергодисперсионного спектра, Б – согласованные вариации интенсивностей аналитических линий. 1 – доломитолит кремнистый, неомарганцованный; 2 – силициодомерит слабо омарганцованный; 3 – силициодомерит кремнистый, слабо омарганцованный; 4 – силициодомерит умеренно омарганцованный; 5 – силициодомерит кремнистый, сильно омарганцованный; 6 – силицит сильно омарганцованный.

Величина коэффициентов парной корреляции (r = -0.75...-0.95) свидетельствует об аналитической обратной зависимости между этими группами компонетов, что обычно расценивается как признак метасоматического способа образования соответствующей минерализации.

Вывод, сделанный на основе корреляционного анализа, хорошо подтверждается данными непосредственного синхронного определения рентгено-флюоресцентным методом содержания Mg и Mn в породах (рис. 1). Согласно полученным данным, содержание магния по мере омарганцевания доломитолитов неуклонно сокращается в строгом согласии с встречным увеличением содержания мааранца.

На эпигенетическую природу исследуемой карбонатно-марганцевой минерализации указывают также данные изотопной геохимии. Типичные для няньворгинской свиты неомарганцованные известково-кремнистые сланцы характеризуются обычной для морских карбонатов изотопией углерода и несколько изотопно облегченным кислородом (табл. 5). Корреляция между изотопными коэффициентами уг-

Таблица

Изотопный состав углерода и кислорода в карбонатах няньворгинской свиты (‰)

Изотопные коэффициенты	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$\delta^{13}C$ PDB	-3.3	-0.7	1.3	-1.2	-1.3	-1.25	-1.6	-7.4	-11.2	-26.8	-24.4	-12.5
$\delta^{18}O$ PDB	-18.3	-12.5	-16.1	-21.3	-16.0	-16.5	-14.4	-7.5	-9.0	-9.5	-9.7	-6.5
$\delta^{18}O$ SMOW	11.9	18.0	14.2	8.8	14.3	13.8	13.9	22.7	21.4	20.9	20.7	24.1

Примечание. 1-7 - карбонатно-кремнистые сланцы и силициты няньворгинской свиты, не затронутые омарганцеванием; 8-12 - участок Кемьрезьрузь: доломитолит кремнистый, неомарганцованный (8), силициодомерит слабо омарганцованный (9), силициодомерит кремнистый, умеренно омарганцованный (10), силициодомерит умеренно омарганцованный (11), силициодомерит сильно омарганцованный (12). Институт геологии КНЦ УрО РАН, масс-спектрометр МИ-1309, стандарты: $8^{13}C$= -5.4 ‰ PDB; $5^{18}0$= -14.0 ‰ PDB. Погрешность определения – ±0.2 ‰. Аналитик IVL.A. Кудинова.

лерода и кислорода в данном случае отсутствует. Существенно иная картина наблюдается в ряду омарганцованных доломитов и силицио-домеритов. Эти породы, по сравнению с вышеупомянутыми сланцами, характеризуются изотопно более тяжелым кислородом и, напротив, явно облегченным углеродом. При этом аномально легким углеродом отличаются умеренно омарганцованные породы, несколько более тяжелым – сильно и слабо омарганцованные, а самым тяжелым – неомарганцованные. Между изотопными коэффициентами углерода и кислорода здесь существует сильная прямая корреляция (r = 0.68).

Низкое и практически тождественное содержание $C_{орг}$ в обычных и омарганцованных породах няньворгинской свиты приводит к выводу о том, что причиной отмеченных выше вариаций изотопного состава углерода может быть только абиогенное разделение его изотопов, обусловленное эпигенетическим изменением карбонатных пород [Силаев, Хазов, 2003].

Минералогия марганца

Очевидно, что основной минеральной формой марганца в исследуемых породах являются карбонаты. Их фазовая диагностика осуществлялась методом рентгеновской дифрактометрии на основе серии характеристических отражений от плоскостей 102, 104, 006, 100, 113. Как показывает опыт, система упомянутых дифракционных сигналов позволяет достаточно уверенно анализировать фазовогетерогенные карбонатные смеси в широком диапазоне их составов [Силаев и др., 2002].

Согласно результатам проведенных исследований, в породах участка Кемьрезьрузь присутствуют доломит, железистый доломит, мангандоломит, магнезиокутнагорит, кутнагорит и родохрозит (рис. 2). Кроме того, в некоторых дифракционных картинах доломита фиксируются отражения, отвечающие примеси кальцита. Преобладающими в большинстве исследуемых карбонатолитов являются двойные

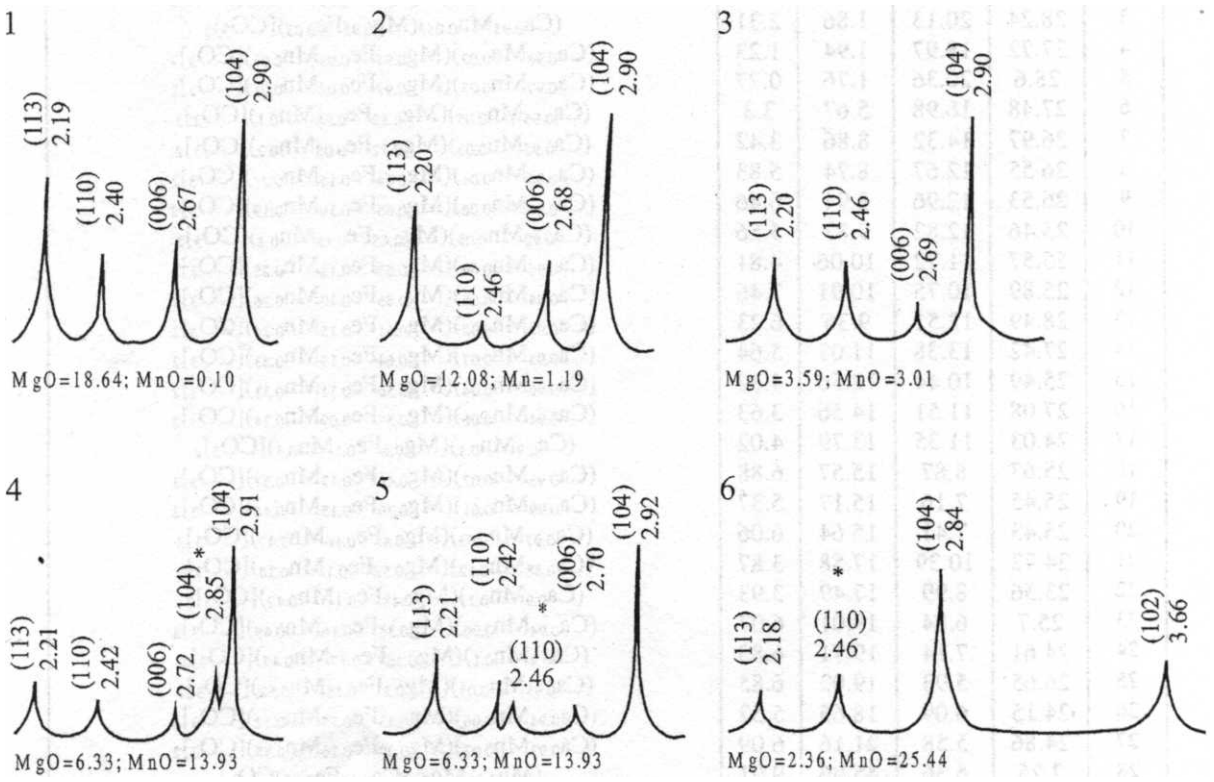


Рис. 2. Важнейшие рентгендифракционные пики, имеющие диагностическое значение для карбонатов из омарганцованных пород.

1 - доломит в доломитолите кремнистом; 2 - доломит-анкерит в силициодомерите; 3 - мангандоломит в силициодомерите кремнистом; 4 - кутнагорит-(M^) в силициодомерите; 5 - кутнагорит-(M^) в силициодомерите кремнистом; 6 - родохрозит, в силициодомерите кремнистом. Звездочкой отмечены пики, отвечающие примесным карбонатам: родохрозиту в кутнагорите (4, 5) и доломиту в

карбонаты ряда доломит-кутнагорит. Значительное содержание родохрозита фиксируется лишь в наиболее омарганцованных породах.

По данным аналитической электронной микроскопии, в исследуемых породах получили развитие два карбонатных парагенезиса (табл. 6, рис. 3). Основной из них, А-парагенезис, представлен практически непрерывной серией доломит-кутнагоритовых твердых растворов. Эта серия начинается практически чистым доломитом, а заканчивается ферромагнезиокут-нагоритом, в котором пропорция Mg/(Mn+Fe) не опускается ниже 0.3. Судя по нашим данным, доломит-кутнагоритовые твердые растворы нигде пс обнаруживают разрыва смесимости, на вероятность которого иногда указывают в литературе [Генералов, Моралев, 1989; Peacor et.al, 1987; Tsusue, 1967].

Между содержанием Mn, с одной стороны, и содержаниями Mg и Ca – с другой, фиксируются весьма сильные отрицательные корреляции, а между содержаниями Мп и Fe, напротив, обнаруживается сильная положительная связь (табл. 7). Выявленная система корреляционных отношений свидетельствует о том, что доломит-кутнагоритовые смеси с кристаллохими-ческой точки зрения являются результатом непрерывных изоморфных замещений, осуществляющихся по схеме (Mn, Fe) → Mg и Mn → Ca. Железо здесь количественно уступает марганцу,

Таблица 6

Состав карбонатов из пород в различной степени омарганцованных

№ п/п	Компоненты состава, мас.%				Эмпирические формулы минералов
	CaO	MgO	MnO	FeO	
1	28.37	19.45	1.5	0.59	$(Ca_{0.99}Mn_{0.01})(Mg_{0.96}Fe_{0.01}Mn_{0.03})[CO_3]_2$
2	28.36	20.05	1.66	0.7	$(Ca_{0.97}Mn_{0.03})(Mg_{0.97}Fe_{0.02}Mn_{0.01})[CO_3]_2$
3	28.24	20.13	1.86	2.31	$(Ca_{0.95}Mn_{0.05})(Mg_{0.95}Fe_{0.05})[CO_3]_2$
4	27.72	18.97	1.94	1.23	$(Ca_{0.98}Mn_{0.02})(Mg_{0.94}Fe_{0.03}Mn_{0.03})[CO_3]_2$
5	28.6	20.36	1.76	0.77	$(Ca_{0.97}Mn_{0.03})(Mg_{0.97}Fe_{0.02}Mn_{0.01})[CO_3]_2$
6	27.48	16.98	5.67	3.3	$(Ca_{0.95}Mn_{0.05})(Mg_{0.82}Fe_{0.08}Mn_{0.1})[CO_3]_2$
7	26.97	14.32	8.86	3.42	$(Ca_{0.95}Mn_{0.05})(Mg_{0.72}Fe_{0.08}Mn_{0.2})[CO_3]_2$
8	26.55	12.67	8.74	5.83	$(Ca_{0.96}Mn_{0.04})(Mg_{0.64}Fe_{0.15}Mn_{0.21})[CO_3]_2$
9	26.53	12.96	8.94	6.46	$(Ca_{0.94}Mn_{0.06})(Mg_{0.65}Fe_{0.16}Mn_{0.19})[CO_3]_2$
10	25.46	12.82	9.87	5.56	$(Ca_{0.92}Mn_{0.08})(Mg_{0.65}Fe_{0.15}Mn_{0.2})[CO_3]_2$
11	25.57	11.72	10.06	4.81	$(Ca_{0.96}Mn_{0.04})(Mg_{0.62}Fe_{0.13}Mn_{0.25})[CO_3]_2$
12	25.89	10.75	10.91	7.46	$(Ca_{0.94}Mn_{0.06})(Mg_{0.55}Fe_{0.19}Mn_{0.26})[CO_3]_2$
13	28.49	12.51	9.36	6.23	$(Ca_{0.98}Mn_{0.02})(Mg_{0.61}Fe_{0.15}Mn_{0.24})[CO_3]_2$
14	27.42	13.38	11.07	5.64	$(Ca_{0.93}Mn_{0.07})(Mg_{0.64}Fe_{0.13}Mn_{0.23})[CO_3]_2$
15	25.49	10.44	12.56	4.32	$(Ca_{0.96}Mn_{0.04})(Mg_{0.56}Fe_{0.11}Mn_{0.33})[CO_3]_2$
16	27.08	11.51	14.56	3.63	$(Ca_{0.94}Mn_{0.06})(Mg_{0.57}Fe_{0.09}Mn_{0.34})[CO_3]_2$
17	24.03	11.35	13.79	4.02	$(Ca_{0.9}Mn_{0.1})(Mg_{0.6}Fe_{0.1}Mn_{0.3})[CO_3]_2$
18	25.67	8.87	15.57	6.88	$(Ca_{0.93}Mn_{0.07})(Mg_{0.46}Fe_{0.17}Mn_{0.37})[CO_3]_2$
19	25.45	7.16	15.17	5.37	$(Ca_{0.99}Mn_{0.01})(Mg_{0.39}Fe_{0.15}Mn_{0.46})[CO_3]_2$
20	25.43	7.41	15.64	6.06	$(Ca_{0.97}Mn_{0.03})(Mg_{0.4}Fe_{0.16}Mn_{0.47})[CO_3]_2$
21	24.72	10.39	17.58	3.87	$(Ca_{0.88}Mn_{0.12})(Mg_{0.52}Fe_{0.1}Mn_{0.38})[CO_3]_2$
22	23.56	8.99	17.49	3.93	$(Ca_{0.9}Mn_{0.1})(Mg_{0.48}Fe_{0.1}Mn_{0.42})[CO_3]_2$
23	25.7	6.84	19.01	6.07	$(Ca_{0.94}Mn_{0.06})(Mg_{0.35}Fe_{0.16}Mn_{0.49})[CO_3]_2$
24	24.61	7.14	19.71	6.85	$(Ca_{0.9}Mn_{0.1})(Mg_{0.36}Fe_{0.17}Mn_{0.47})[CO_3]_2$
25	26.65	5.93	19.02	6.85	$(Ca_{0.93}Mn_{0.03})(Mg_{0.3}Fe_{0.18}Mn_{0.52})[CO_3]_2$
26	24.15	6.09	18.65	5.52	$(Ca_{0.94}Mn_{0.06})(Mg_{0.33}Fe_{0.15}Mn_{0.52})[CO_3]_2$
27	24.86	5.58	21.16	6.09	$(Ca_{0.93}Mn_{0.07})(Mg_{0.29}Fe_{0.16}Mn_{0.55})[CO_3]_2$
28	2.25	6.36	45.96	9.91	$(Mn_{0.67}Mg_{0.17}Ca_{0.93}Fe_{0.12})CO_3$
29	3.76	4.71	42.91	7.71	$(Mn_{0.68}Mg_{0.13}Ca_{0.18}Fe_{0.11})CO_3$

Примечание. 1-7 – доломитолиты и силициодомериты слабо омарганцованные; 8-12 – силициод смерит кремнистый, слабо омарганцованный; 13-27 – силициодомерит умеренно омарганцованный; 28, 29 – силици-одомерит сильно омарганцованный (полуокисленные карбонатно-марганцевые руды). Минералы: 1-5 – доломит; 6, 7 – доломитмарганцовистый; 8-17 – ферромангандоломит; 18-24 – ферромангандоломит-ферромаг-незиокутнагорит; 25-27 – ферромагнезиокутнагорит; 28-29 – ферромагнезиородохрозит.

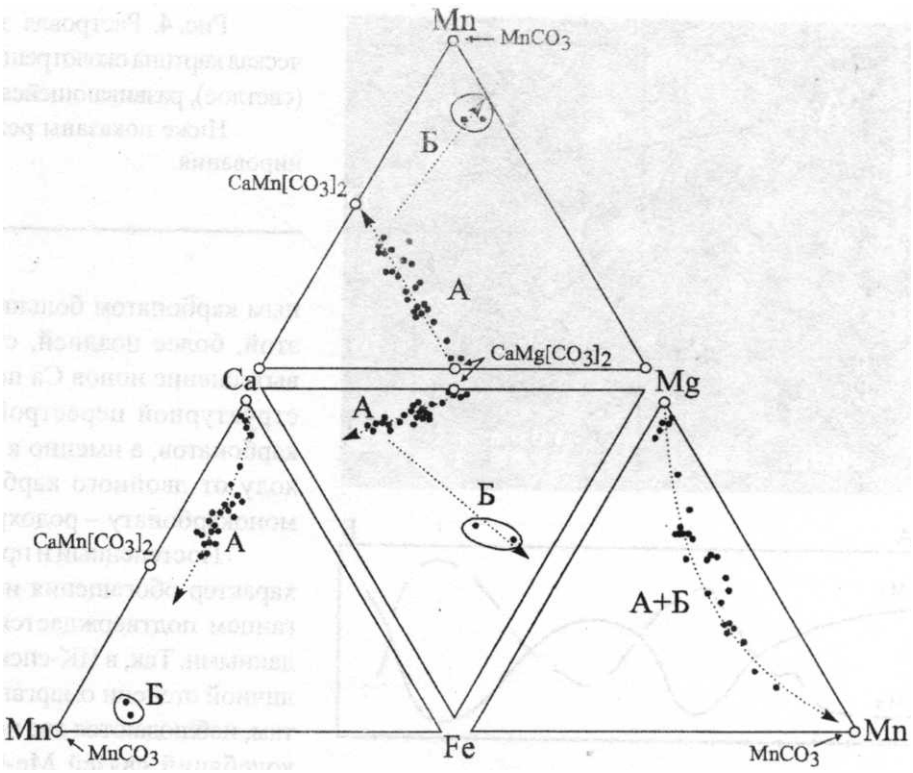


Рис. 3. Развертка тетраэдрической диаграммы состава карбонатов из омарганцованных пород.

Парагенегисы: А – серия доломит-кутнагоритовых твердых растворов, Б – Fe-Mg разновидности родохрозита.

являясь, очевидно, эндокриптнои примесью. Замещение ионов Ca и Mg ионами Mn происходило не вполне согласованно, на что указывают резкие различия в распределении марганца по соответствующим кристаллохимическим позициям.

Расчеты показывают, что если в исходном доломите атомная пропорция между долями марганца в позициях кальция и магния (Mn_{Ca}/Mn_{Mg}) составляет в среднем 1.29, то в доломит-кутнагоритовых твердых растворах не превышает 0.4. Из этого следует, что преимущественному замещению в доломите подвергался именно магний. Значительный интерес представляет также вопрос пропорций между марганцем и железом. В исходном доломите железо чаще преобладает над марганцем, чем наоборот. В процессе кутнагоритизации его содержание в карбонатных твердых растворах возрастает почти на порядок, но пропорция относительно марганца в магниевой позиции резко сокращается, в ферромангандоломите в среднем до 0.71, а в ферромагнезиокутнагорите - до 0.36.

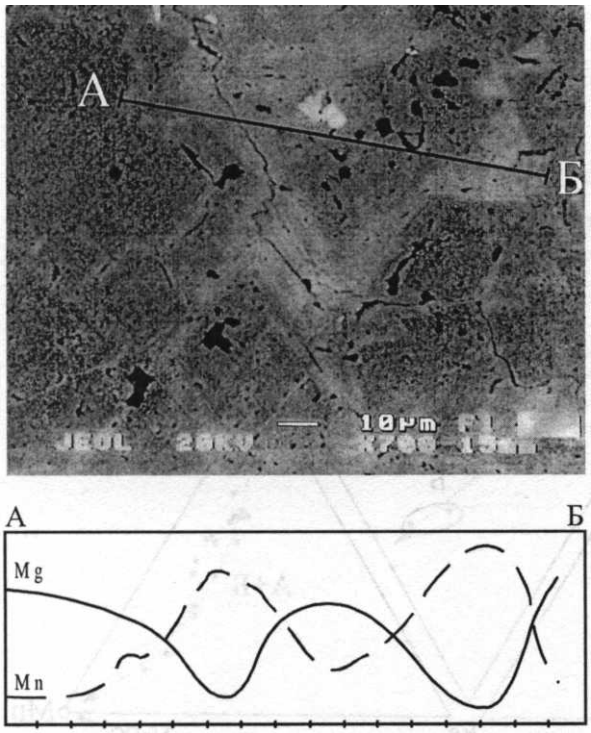
Гораздо меньшей распространенностью в исследуемых омарганцованных породах пользуется Б-парагенезис марганцевых монокарбонатов, представленный Fe-Mg разновидностями родохрозита. Последние обнаружены только в полуокисленных карбонатно-марганцевых рудах, в которых родохрозит развивается строго по кутнагориту без возникновения промежуточных соединений (рис. 3).

Под растровым электронным микроскопом видно, что омарганцевание доломитовых карбонатолитов осуществлялось неравномерно, контролируясь межзерновыми границами, микротрещинами, участками пластического деформирования и микробрекчирования (рис. 4). Замещение доломита кутнагоритом постепенно распространялось в направлении от трещин и

Таблица 7

Корреляция миналов в карбонатах из омарганцованных пород

$CaCO_3$	1			$CaCO_3+MgCO_3$
$MgCO_3$	0.5	1		$MnCO_3+FeCO_3$
$MnCO_3$	-0.9	-0.8	1	
$FeCO_3$	-0.57	-0.82	0.76	1



ослабленных участков вглубь исходной породы. Поперечное сканирование показывает, что наблюдающаяся картина омарганцевания может быть обусловлена только диффузионным вытеснением из доломита ионов Mg и, в гораздо меньшей степени, ионов Ca ионами Mn в условиях длительного сохранения кристаллической структуры двойного карбоната.

Возможности для массового замещения ионов Ca на ионы Mn, судя по электронным растрам, появились только после потери двой-

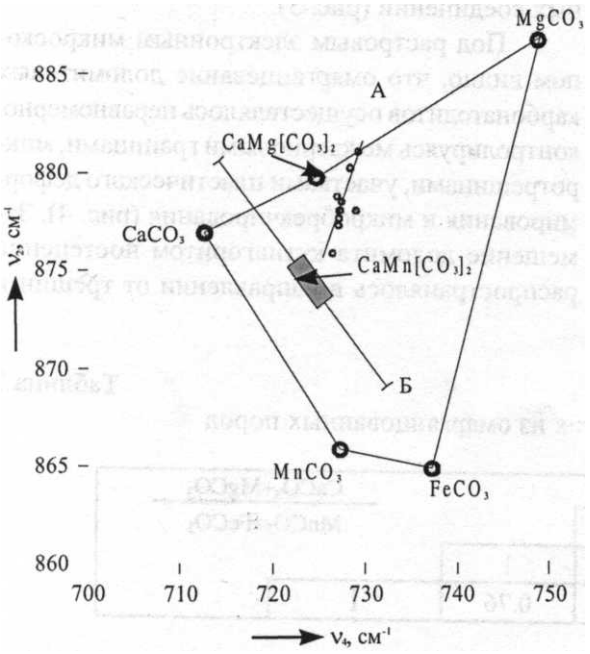


Рис. 4. Растровая электронно-микроскопическая картина околотрещинной кутнагоритизации (светлое), развивающейся по доломиту (темное).

Ниже показаны результаты линейного сканирования.

ным карбонатом большей части ионов Mg. На этой, более поздней, стадии омарганцевания вытеснение ионов Ca неизбежно вело к резкой структурной перестройке новообразованных карбонатов, а именно к скачкообразному переходу от двойного карбоната - кутнагорита к монокарбонату - родохрозиту.

Постепенный и практически непрерывный характер обогащения исследуемых пород марганцем подтверждается спектроскопическими данными. Так, в ИК-спектрах, отвечающих в различной степени омарганцованным доломитоли-там, наблюдаются две полосы деформационных колебаний связей Me-O, положение которых строго согласованно варьирует в пределах v_4= 725-730, v_2= 875-882 $см^{-1}$ (рис. 5). Очевидно, что полученная регрессия непосредственно отражает варации состава гомогенных доломит-кутна-горитовых твердых растворов. При этом некоторый сдвиг полосы v_4 в коротковолновую область легко объясняется примесью минала $FeC0_3$.

Еще более убедительным доказательством вхождения марганца в структуру карбонатов служат данные ЭПР. Эксперименты показали, что между содержанием марганца в исследуемых породах, с одной стороны, и формой линий резонансного поглощения на карбонатных ионах Mn^{2+} - с другой, существует четкая корреляция (рис. 6). При минимальных (субкларковых) концентрациях марганца его ЭПР-спектр представляет собой двойную систему узких интенсивных линий, отражающих структурную локализацию ионов Mn^{2+} в двух неэквивалентных позициях -Mg^{2+} и Ca^{2+}. Судя по интенсивностям линий, распределение марганца по этим позициям в исходном доломите имеет статистический характер,

Рис. 5. Корреляция основных частот ИК-по-глощения с составом карбонатов из омарганцо-ванных пород няньворгинской свиты.

А – доломит-кутнагоритовые твердые растворы из пород участка Кемьрезьрузь, Б – серия кальцит-родохрозит из пород за пределами участка.

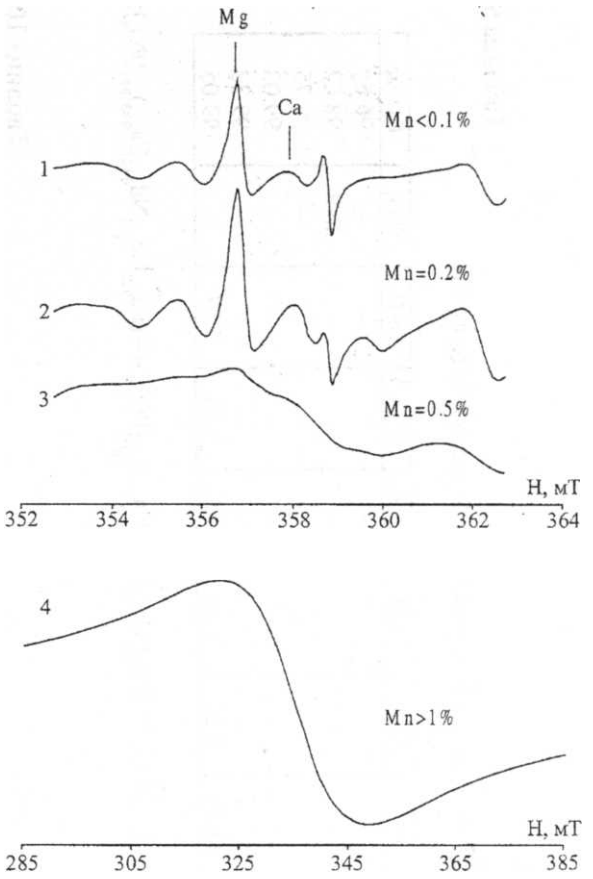


Рис. 6. Изменение спектров ЭПР ионов Mn^{2+} по мере омарганцевания доломита.

Mg и Ca – линии поглощения, отвечающие соответствующим катионным позициям в структуре двойного карбоната.

что обычно и отмечается для седиментационно-диагенетических доломитолитов с кларковым содержанием марганца [Тимесков и др., 1997].

С ростом концентрации марганца, даже в незначительном с геохимичекой точки зрения масштабе, в спектрах ЭПР исследуемых пород обнаруживается явное уширение линий Mn^{2+}. В этом случае изменение спектра ионов Mn^{2+}, находящихся в магниевых позициях, происходит гораздо быстрее и больше, чем изменения спектра ионов марганца в кАльциевых позициях. Такая диспропорция, очевидно, обусловлена известным фактором кристаллохимического преимущества магниевых позиций перед кальциевыми, которое всегда реализуется в условиях значительного обогащения соответствующих карбонатов структурным марганцем [Тимесков и др., 1983].

При достижении концентрации маарганца примерно 0.5 мас.% спектр ЭПР изменяется настолько, что параметральная оценка в нем линий Mn^{2+} становится невозможной. При дальнейшем омарганцевании доломита спектр ЭПР ионов марганца окончательно вырождается до изотропной полосы, форма которой практически не зависит от колебаний состава марганцевых карбонатов.

Описанные трансформации спектров могут быть объяснены только обменными взаимодействиями между сначала сегрегированными, а затем кластеризованными ионами Mn^{2+}. Как известно, с увеличением примеси марганца в карбонатах очень скоро происходит упорядочение его ионов с образованием в плоскостях (1014) ^{и} (1120) доменов размером (300-500)x(40-70) А [Манеева и др., 1992].

Следует отметить, что карбонаты являются основной, но не единственной минеральной формой марганца в исследуемых породах. В качестве небольшой примеси здесь установлены марганцевые силикаты. Последние наблюдаются в виде струйчатых и прожилковидных скоплений мелких чешуи, рассекающих карбонатный матрикс породы. Состав чешуйчатого мангансиликата определен рентгеноспектральным микрозондовым методом (мас. %): SiO_2 – 38.9; MnO – 50.8; MgO – 1.4; FeO – 1.3; Al_2O_3 – 0.5. Полученные данные вполне удовлетворительно расчитываются на стехиометрию бементита – $(Mn_{6.62}Mg_{0.32}Fe_{0.17}Al_{0.09})_{7.2}[Si_6O_{15}](OH)_{10}$. Обнаруживающийся при пересчетах дефицит октаэдрических катионов может свидетельствовать об окислении части марганца до Mn^{3+}.

В качестве наболее позднего новообразования, явно развивающегося по маарганцевым карбонатам и силикатам, выступают плохо окристаллизованные марганцевые оксигидроксиды. Эти минералы зафиксированы в трех формах, выстраивающихся в единую хронологическую последовательность: тонкодисперсная вкрапленность в карбонатных зернах → секущие прожилки → гнездообразные скопления в микрокавернах и порах выщелачивания. Очевидно, что выявленная последовательность отражает развитие гидролитического разложения марганцевых карбонатов, завершающего историю образования омарганцованных пород и марганцевых руд участка Кемьрезьрузь. Кристаллическое несовершеенство и особенности состава позволяют отнести конечные оксигидросидные продукты гидролиза карбонатов к вернадиту (табл. 9).

Таблица 9

Состав эпигенетических фосфатов из омарганцованных карбонатных пород участка Кемьрезьрузь (мас.%)

Минералы	P_2O_5	SO_3	CaO	SrO	La_2O_3	Ce_2O_3	Pr_2O_3	Nd_2O_3	Y_2O_3	Eu_2O_3	Gd_2O_3	Dy_2O_3	Er_2O_3	Yb_2O_3	ThO_2	Сумма
1	47.01	0.4	48.76	0.51	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	96.68
2	35.1	–	0.67	0.68	16.55	32.2	1.94	8.38	–	–	–	–	–	–	2.49	98.02
3	34.43	–	1.23	–	17.49	35.82	–	9.78	–	–	–	–	–	–	–	98.75
4	32.4	–	0.71	–	18.49	38.43	–	9.0	–	–	–	–	–	–	–	99.03
5	32.36	–	0.31	–	19.06	39.18	–	8.42	–	–	–	–	–	–	–	99.33
6	39.82	–	0.44	–	–	–	–	–	44.13	1.21	2.16	3.86	3.25	3.27	–	99.05

Примечание. 1 – $(Ca_{9.96}Sr_{0.04})_{10}[P_{5.96}S_{0.04}O_{24}](OH)_{2.04}$; 2 – $(La_{0.21}Ce_{0.4}Pr_{0.02}Nd_{0.1}Th_{0.02}Ca_{0.02}Sr_{0.01})_{0.76}[PO_4]$; 3 – $(La_{0.22}Ce_{0.45}Nd_{0.12}Ca_{0.05})_{0.84}[PO_4]$; 4 – $(La_{0.25}Ce_{0.51}Nd_{0.12}Ca_{0.03})_{0.91}[PO_4]$; 5 – $(La_{0.26}Ce_{0.52}Nd_{0.11}Ca_{0.01})_{0.9}[PO_4]$; 6 – $(Y_{0.7}Eu_{0.01}Gd_{0.02}Dy_{0.04}Er_{0.03}Yb_{0.03})_{0.83}[PO_4]$.

Таблица 10

Корреляция текстурно-структурных свойств, минерально-геохимических особенностей и степени омарганцевания пород

№ п/п	Текстура	Структура	Гранулометрия карбонатов, мм	Гранулометрия кварца в микрогнездах и прожилках, мм	Основные карбонаты	$\delta^{13}C$ ‰	$\delta^{18}O$ ‰	$MnO_{общ}$, мас.%	$\frac{MnO_2}{Mn}$
1	Массивная	Микро-тонкозернистая	0.01–0.1	0.05–0.2	$(Ca_{0.95-0.99}Mn0_{0.01-0.05})(Mg_{0.72-0.97}Mn_{0-0.2}Fe_{0.01-0.08})[CO_3]_2$	– 7.4	22.7	0.1	0
2	Массивно-брекчиевидная	Тонко-мелкозернистая	0.05–0.2	0.1–1	$(Ca_{0.92-0.96}Mn_{0.04-0.08})(Mg_{0.55-0.65}Mn_{0.19-0.26}Fe_{0.13-0.19})[CO_3]_2$	–11.2	21.4	1.19	0
3	Массивно-полосчатая	Тонко-мелкозернистая	0.05–0.2	0.02–0.5				3.0	0
4	Пятнисто-массивная	Мелко-крупнозернистая	0.1–2	0.2–2	$(Ca_{0.88-0.98}Mn_{0.02-0.12})(Mn_{0.23-0.55}Mg_{0.29-0.64}Fe_{0.09-0.18})[CO_3]_2$	–24.4... –26.8	20.7… 20.9	13.95	0.11
5	Пятнисто-массивная	Крупнозернистая	0.4–2	0.5–2	$(Mn_{0.67-0.74}Mg_{0-0.17}Ca_{0-0.18}Fe_{0.11-0.16})CO_3$	–12.5	24.1	25.44	0.55

Примечение. 1 – доломитолит кремнистый, неомарганцованный; 2 – силициодомерит слабо омарганцованный; 3 – силициодомерит кремнистый, слабо омарганцованный; 4 – силициодомерит умеренно омарганцованный; 5 – силициодомерит сильно омарганцованный (полуокисленные карбонатно-марганцевые руды).

Таблица 8

Химический состав рентгеноаморфных оксигидроксидов марганца из омарганцованных карбонатных пород (мас.%)

N п/п	MnO	Fe_2O_3	MgO	CaO	CuO	CoO	NiO	ZnO	Сумма
1	47.69	2.02	4.01	11.09	1.42	0.81	1.26	2.19	70.49
2	48.29	2.16	4.03	11.95	–	–		0.53	66.96
3	58.63		2.42	5.64	–			–	66.69
4	57.29	0.55	–	1.05	–	–	–	–	58.89

Остается наконец добавить, что в исследуемых омарганцованных породах в качестве редкой примеси обнаружены Sr-содержащий апатит и REE фосфаты, представленные ксенотимом и Ce-монацитом. Последний отличается специфической пропорцией между лантаном и неодимом (табл. 8). Как известно, в сингенетических фосфатах пропорции между REE обычно совпадают с пропорциями соответствующих литосферных кларков: Ce > Nd > La > Pr. В нашем же случае монацит резко обогащен La относительно Nd, т.е. баланс REE в этом минерале сдвинут в сторону менее кислотного элемента. Не исключено, что выявленная диспропорция отражает большую устойчивость в водных растворах комплексных соединений относительно более тяжелых лантаноидов [Пеков, 1998]. С таких позиций исследуемые фосфаты могут быть также определены как инфильтра-ционная минерализация, развивающаяся параллельно омарганцеванию доломитолитов и силицио домеритов.

Генетическая модель омарганцевания

Обобщение результатов петрографо-минералого-геохимических исследований приводит к выводу о том, что характер и степень омарганцевания кремнисто-карбонатных пород няньворгинской свиты прямо коррелируется со степенью их эпигенетического изменения. Это выражается в строгом совпадении тенденций текстурно-структурных и гидролитических преобразований с последовательностями валового обогащения пород марганцем, роста в них содержания MnO_2, перехода от доломита к кутнагориту и далее родохрозиту, с направлением изотопного диспропорционирования углерода и кислорода в карбонатах (табл. 10).

Обычно такие превращения воспринимаются как признак метасоматоза, реализующегося по механизму растворения-осаждения, например, в инфильтрационных колонках с зонами вторичного карбонатно-марганцевого обогащения [Смирнов, 1957; Григорьев, 1967; Цыкин и др., 1992; Силаев и др., 1996; Силаев, Ширяева, 1997]. Весьма вероятно, что проявление упомянутого механизма имело место и в рассматриваемом нами случае эпигенетического омарганцевания. На это, в частности, указывает выше отмеченный эффект изотопного диспропорционирования карбонатного углерода. Однако одного такого механизма для объяснения вышеописанной картины наложенной кутнаго-ритизации явно недостаточно. Этот вывод вытекает из следующих соображений.

Исследуемые породы даже в состоянии весьма значительного эпигенетического обогащения марганцем сохранили многие признаки структуры первичных пород и не несут следов значительного растворения, что не характерно для карбонатно-марганцевых метасоматитов, образованных по механизму растворения-осаждения (Силаев и др., 1996).

В рассматриваемом нами случае обогащение марганцем в основном осуществлялось селективно за счет магния в исходном доломите. Можно, разумеется, попытаться это объяснить инконгруэнтным характером растворения доломита. Однако в этом случае возникнут весьма большие сложности с объяснением того факта, что в расматриваемых породах переход из доломита в раствор магнезитового минала строго компенсировался эквивалентным поступлением из раствора в доломит родохрозитового минала, а само замещение магния на марганец, судя по спектроскопичским данным, происходило на атомном уровне - ион за ион.

Рост содержания марганца в эпигенетических карбонатах происходил постепенно, без дискретности (разрывов) и скачков, всегда характерных и для ростовой неоднородности кристаллов [Аполлонов, 2000], и для зональности метасоматических пород.

В исходных и омарганцованных породах мы в основном имеем дело с двойными карбонатами, образование которых путем непосредственной кристаллизации из водных растворов скорее всего невозможно [Хори, 1972].

Наконец, картина омаргаицевания доломита, выявляющаяся под растровым электронным микросокопом (см. рис. 4), совершенно не похожа на микроструктуры обычной метасоматической минерализации.

Обобщение всех особенностей исследуемых пород и марганцевых руд приводит нас к выводу о том, что они представляют собой пример особого, еще не описанного в литературе, варианта эпигенетического омаргаицевания, осуществляющегося по механизму ионных замещений в твердофазной среде. В настоящее время такой механизм минералообразования активно обсуждается в приложении к проблеме обогащения цветными металлами океанических железо-марганцевых оксигидроксидов [Murray et al., 1972; McKenzic, 1972; Варенцов, 1975; Челищев, 1986; Новиков и др., 1993]. Иногда он рассматривается и в связи с природным модифицированием состава карбонатов [Konickeret al, 1985].

В нашем случае в качестве катиоиита, очевидно, выступали исходные доломитовые карбонатолиты, а источником обменных ионов были пластовые и инфильтрационные воды. Именно в ходе обмена ионов Mg^{2+} и Ca^{2+} в доломите на ионы Mn^{2+} и Fe^{2+}, поступающие из растоворов, и могло происходить зафиксированное в особенностях состава и анатомии карбонатов постепенное «перерождение» доломита в кутнагорит с образованием ряда непрерывных доломит-кутнагоритовых твердых растворов.

Наиболее сложный аспект предлагаемой генетически модели – способ твердофазного аккрецирования марганца. На основании теории ионитов [Амфлет, 1986; Лаврухина, Юкина, 1974; Фримантл, 1998] можно предполагать, что этот процесс начинался сорбированием ионов Mn^{2+} на поверхности зерен доломита (рис. 7, акты 1-2). Затем следовало замещение ионов Mg^{2+} на ионы Mn^{2+} в приповерхностном атомном слое первичного карбоната (рис. 7, акт 3). Повторение этих актов в сочетании с диффузионным проникновением ионов Mn^{2+} вглубь доломита и выталкиванием ионов Mg^{2+}, а позднее и ионов Ca^{2+}, в противоположном направлении к поверхности карбонатных зерен (рис. 7, акты 4-7) и привело, в конце концов, к упомянутому выше твердофазному перерождению доломита в кутнагорит.

Естественной причиной осуществления описанных ионных обменов являются вариации силы химической связи между катионами и анионами. Суть этого состоит в том, что доля ковалентности такой связи тем выше, чем сильнее катион поляризует электронную оболочку аниона. Следовательно, катионы с более сильными поляризационными способностями при изоморфных замещениях будут иметь в кристаллической решетке преимущество перед другими катионами. Как известно, мерилом поляризационных свойств ионов и соответственно относительной ковалентности химической связи могут служить величины электроотрицательности. На основании таких величин важнейшие катионы карбонатов могут быть выстроены в единую последовательность ионных замещений (в скобках – величины электроотрицательности по А.С. Поваренных, кДж/моль): Na^{+} (502) ← Ca^{2+} (565) ← Mg^{2+} (733) ← Mn^{2+} (753) ← Fe^{2+} (774) ← Ni^{2+} (879) ← Co^{2+} (816) ← Zn^{2+} (858). Нетрудно убедиться, что приведенный ряд не

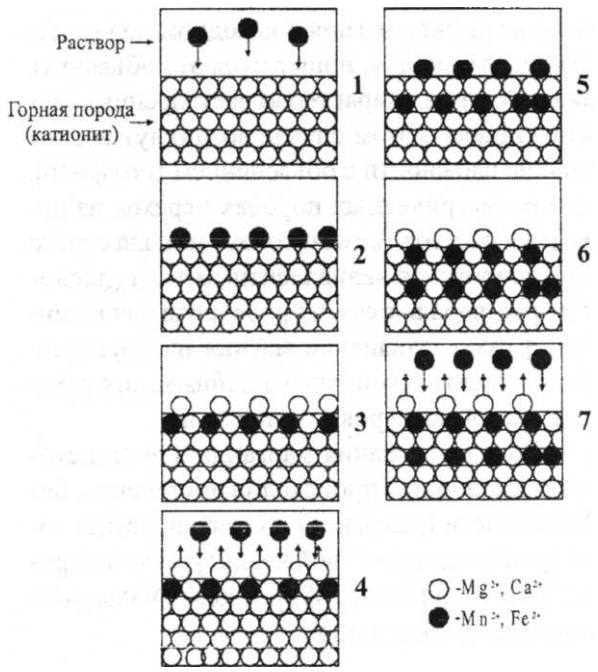


Рис. 7. Принципиальная схема омарганцевания доломитов по ионообменному механизму.

1-7 – последовательность актов ионных замещений (пояснения в тексте).

только объясняет геохимические превращения, зафиксированные в исследуемых породах, но из него вообще легко выводятся все важнейшие схемы катионного изоморфизма в карбонатах.

Выдвинутая нами феноменология может быть описана вполне определенной системой уравнений соответствующих топохимических реакций:

1. $CaMg[CO_3]_2 + xMn^{2+} \rightarrow Ca(Mg_{1-x}Mn_x)[CO_3]_2 + xMg^{2+}$ (образование маннгандоломита);

2. $Ca(Mg_{1-x}Mn_x)[CO_3]_2 + (1-x)Mn^{2+} \rightarrow CaMn[CO_3]_2 + (l-x)Mg^{2+}$ (полная кутнагоритизация доломита на ранней стадии омарганцевания);

3. $CaMn[CO_3]_2 + Mn^{2+} \rightarrow 2MnCO_3 + Ca^{2+}$ (замещение кутнагорита родохрозитом на поздней стадии омарганцевания).

Появление кутнагорита и родохрозита в составе омарганцованных пород не могло не повлиять на результаты гидролиза карбонатов. На смену легко растворимым продуктам гидролитического разложения доломита пришли гораздо менее растворимые основания маарганца – сначала пирохроит, а затем манганит. Не вызывает сомнения, что именно баланс между продуктами омарганцевания доломита и последующего их гидролиза определил в конечном итоге минеральный состав, строение и продуктивность эпигенетических марганцевых руд.

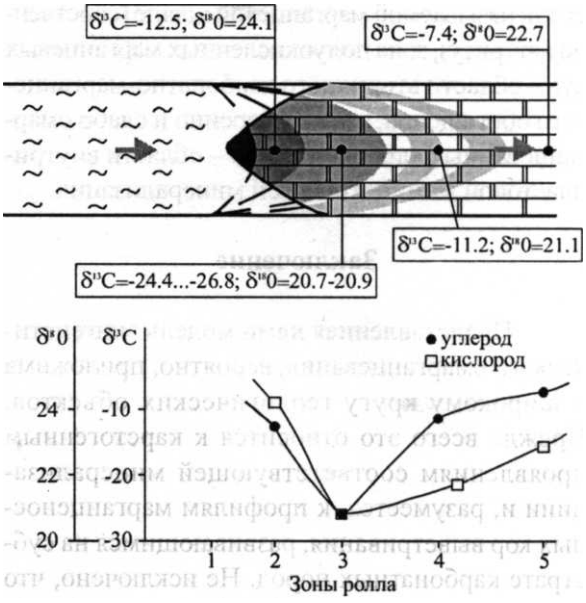
Выявление на Полярном Урале зрелых кор выветривания, развитых на субстратах малопайпудынской O_{2-3} [Силаев, 1996], парнокской O_{2-3} [Силаев и др., 1996; Силаев, Ширяева, 1997], надотамыльской D_{1-2} [Лысюк, 1999], няньворгинской D_3-C_1 [Юдовичидр., 1986] свит и имеющих, вероятно, кайнозойский возраст, позволяет предположить, что исследуемая нами кутнагоритизация могла осуществляться в гипергенно-экзогенных условиях. Полученные эмпирические данные наиболее полно и непротиворечиво согласуются с моделью эпигенетического инфильтрационного рудообразования.

Рис. 8. Реконструкция внутрипластового ролла карбонатно-марганцевой минерализации.

1-5 – зоны эпигенетического изменения и омарганцевания карбонатных протолитов (пояснения в тексте). Стрелками показано направление фильтрации пластовых вод.

В рамках такой модели исследуемую минерализацию можно прежде всего представить как внутрипластовый ролл, метасомАтически наложенный на линзу кремнистых доломитолитов. Карбонатные протолиты, очевидно, играли при этом роль геохимического барьера, свойства и эффективность которого давно и хорошо известны [Перельман и др., 1968; Филиппов, 1983; Жабин, Панцулая, 1985; Крайнов и др., 1986]. В профиле соответствующего ролла (рис. 8) в направлении фильтрации пластовых вод реконструируются по крайней мере пять зон, различающиеся степенью эпигенетического изменения и омарганцевания (в направлении от тыловых зон к головным): 1 – аподоломитовые существенно оксидно-марганцевые руды; 2 – сильно омарганцованные и частично гидролизованные карбонатолиты – полуокисленные карбонатно-марганцевые руды; 3, 4 – соответсвенно умеренно и слабо омарганцованные породы; 5 – исходные доломитолиты.

С позиции обсуждаемой модели весьма примечательным представляется волнообразный характер изменения изотопного состава углерода и кислорода по профилю ролла. Впервые такая картина изотопного диспропорционирования была установлена нами для гипергенно-инфильтрационной колонки фосфатоносной коры выветривания [Силаев, 1996]. В рассматриваемом случае углерод и кислород в направлении фильтрации пластовых вод сначала изотопно облегчаются (1 → 3 зоны), а затем утяжеляется (3 → 5 зоны). При этом выявляется



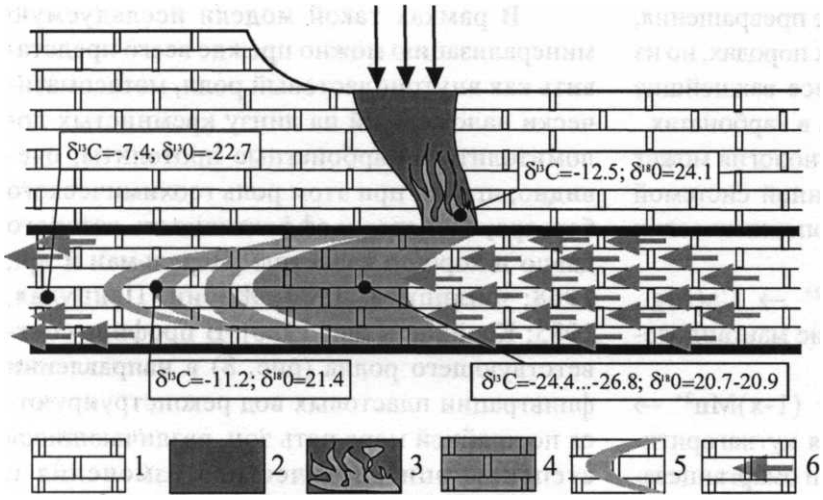


Рис. 9. Схема латеритно-инфильтрационного образования карбонатно-марганцевой минерализаци.

1 – исходные доломиты; 2 – марганцевая шляпа; 3 – область вторичного карбонатно-марганцевого обогащения; 4, 5 – область внутрипластовой эпигенетической минерализации; 6 – направление фильтрации пластовых вод.

свойственная именно для инфильтрационных колонок резкая асимметрия градиентов изменчивости, выражающаяся в том, что темпы изотопного облегчения на отрезке тыловых зон превышают темпы утяжеления на отрезке головных зон примерно в три раза для углерода и 8.5 раз для кислорода. Очень похоже, что упомянутая тенденция к утяжелению углерода и кислорода в головных зонах является отражением постепенного затухания процессов преобразования протолитов на участке выклинивания карбонатно-марганцевого ролла.

Исследуемые омарганцованные породы и марганцевые руды могут быть также рассмотрены и как профиль марганценосной коры выветривания, совмещенный с дистальным шлейфом гидрогенного омарганцевания (рис. 9). В этой латеритно-инфильтрационной версии зона существенно оксидных марганцевых руд соответствует так называемой маарганцевой шляпе (собственно латериту), зона полуокисленных марганцевых руд – области ВТОричного карбонатно-марганцевого обогащения, а зона умеренно и слабо омарганцованных карбонатолитов – области внутрипластовой эпигенетической минерализации.

Заключение

Представленная нами модель эпигенетического омарганцевания, вероятно, приложима к широкому кругу геологических объектов. Прежде всего это относится к карстогенным проявлениям соответствующей минерализации и, разумеется, к профилям маарганценосных кор выветривания, развивающимся на субстрате карбонатных пород. Не исключено, что в таких объектах накопление марганца обусловлено, прежде всего, именно ионообменными процессами. Очевидно, что с предлагаемых генетических позиций омарганцованные породы, залегающие ниже маарганцевой шляпы, следует рассматривать не столько в качестве субстрата коры выветривания, сколько в качестве непосредственного продукта гипергенной перегруппировки вещества материнских пород.

Не менее очевидной является приложимость модели инфильтрационного омарганцевания по ионообменному механизму и к так называемым (по А.Г. Бетехтину) «маарганцовистым известнякам». При описании соответствующих объектов многие авторы, иногда вопреки декларированию собственной приверженности модели сингенетического рудообразования, приводят множество доказательств именно эпигенетического происхождения карбонатно-марганцевой минерализации. К числу таких аргументов можно отнести указания на приуроченность объектов к артезианским гидрогеологическим системам [Цыкин, 1992], на проявление барьерной функции среды омарганцевания [Макушин, 1975], на некоторые несогласия в залеганиях тел минерализации и окружающих пород [Сабо-Друбина, 1962; Цыкин и др., 1987; Dritenbass, 1979], на эпигенетичность марганцевых карбонатов [Хабаков, 1944], на изоморфные замещения в первичных карбонапах ионов Ca и Mg на ионы Mn, Fe, Zn, Cu [Piestrzynski, 1991]. Как показывает наш опыт, объекты с таким набором генетических свойств гораздо лучше могут быть поняты, если исходить из представлений об эпигенетичности, а не сингенетичности марганцевых карбонатов.

Особый интерес в связи с рассматриваемой проблемой представляют собой так называемые «стратиграфические уровни» региональной марганценосности осадочных карбонатных толщ [Юдович и др., 1987]. В настоящее время генезис соответствующей минерализации рассматривается строго с позиций седиментационно-диагенетической модели [Юдович и др., 1981]. Однако многие ее свойства, такие как сочетание пространственной дискретности и региональной эшелонированности вдоль протяженных геологических структур, скольжение по разрезу с «размывом» узких стратиграфических рамок, отчетливые признаки локальной неоднородности и минерально-геохимической дифференцированности, прямая корреляция марганцовистости с карбонатностью пород и обратная – с мощностью омарганцованных горизонтов, могут быть гораздо логичнее и полнее проинтерпретированы именно с позиций эпигенетического омарганцевания по ионообменному механизму. Не исключено, что пресловутые «стратиграфические уровни» обогащения марганцем вообще являются сугубо эпигенетическими образованиями, трассируя системы водоносных палеогоризонтов региональной протяженности.

Рассмотренный нами ионообменный механизм позволяет наконец по-иному взглянуть и на некоторые факты существования «запрещенных» составов в системе поликомпонетных карбонатных твердых растворов. Как известно из надежных экспериментальных данных, взаимная растворимость карбонатов в бинарных рядах $CaCO_3$-$FeCO_3$, $CaCO_3$-$MgCO_3$, $CaCO_3$-$ZnCO_3$, $CaCO_3$-$NiCO_3$ весьма невелика. Однако при этом в природе встречаются карбонатные фазовогомогенные смеси, в составе которых содержание каждого из упомянутых кристалло-химически некогерентных компонентов может достигать десятков мас.% [Силаев, 2003]. Выявляющийся парадокс может быть объяснен тем, что в такие карбонатные твердые растворы в качестве существенного компонента входит $MnC0_3$, обладающий кристаллохимическим сродством как с $CaC0_3$, так и с карбонатами многих сидерофильных и халькофильных элементов. Именно марганец, благодаря склонности к ионным обменам и спонтанному сегрегированию в кристаллической структуре, способен обеспечить условия для локального вхождения в решетку кальциевых карбонатов некогерентных для основного катиона изоморфных элементов в необычно высоких концентрациях. При этом, как мы предполагаем, реализуются цепные схемы кАтионного изоморфизма, отражающие последовательность замещений в соответствии с величинами электроотрицательности ионов: Ca ← Mn ← Fe; Mn ← Fe ← Ni; Ca ← Mn ← Zn.

Благодарности

Авторы глубоко признательны А.Я. Ильюшенкову и Н.Н. Ковальчук за сотрудничество в полевых исследованиях, В.П. Лютоеву и С.Т. Неверову за помощь в экспериментах, а доктору геол.-мин. наук И.М. Варенцову за ценные советы и моральную поддержку нашего научного проекта.

Список литературы

Амфлет Ч. Неорганические иониты. М.: Мир, 1966. 188 с.

Аполлонов В.Н. Типы ритмичной ростовой зональности минералов // Геохимия. 2000. № 1. С. 102-110.

Варецов И.М. Геохимические аспекты формирования железомарганцевых руд в современных шельфовых морях // Проблемы литологии и геохимии осадочных пород и руд. М.: Наука, 1975. С. 150-165.

Генералов М.Е., Моралев Г.В. Кутнагорит из близповерхностного золотосеребряного месторождения // Записки ВМО. 1989. № 3. С. 42-47.

Германов А.М. О возможном участии подземных вод в гидротермальном рудообразовании // Известия АН СССР. Сер. геол. 1953. № 6. С. 36-39.

Григорьев Н.А. О соосаждении бериллия с марганцем при образовании родохрозита в гипергенных условиях // Докл. АН СССР. 1967. Т. 173. № 6. С. 1411-1413.

Жабин А.Г., Панцулая В.В. Генезис и формационная принадлежность окисных рудопроявлений марганца в Квайсинско-Чордском узле (Центральный Кавказ) // Докл. АН СССР. 1977. Т. 282. № 4. С. 945-949.

Кисляков Я.М., Щеточкин В.Н. Гидрогенное рудообразование. М.: ЗАО «Геоинформмарк», 2000. 608 с.

Крайнов С.Р., Соломин Г.А., Гричук Д.В. и др. Геохимия марганецсодержащих подземных вод с околонейтральной реакцией // Геохимия. 1986. № 6. С. 830-845.

Кудрявцев В.Е. Закон гидатогенного рудообразования в зоне гипергенеза // Геология рудных месторождений. 1991. № 6. С. 89-99.

Лаврухина А.К, Юкина Л.В. Аналитическая химия марганца. М.: Наука, 1974. 220 с.

Лысюк Г.К. Марганцевые минералы кор выветривания Приполярного Урала и Тимана // Сыктывкарский минералогический сборник № 28. Сыктывкар, 1999. С. 122-125,

Макуишн А.А. Закономерности распределения марганца в отложениях Улутелякской свиты (Башкирское Приуралье) /У Литология и полез, ископаемые. 1975. №2. С. 70-80.

Мигунов Л.В., Майдль Т.В. О карстовых процессах в отложениях серпуховского яруса поднятия Чернышева // Природные резервуары Печорского нефтегазоносного бассейна. Сыктывкар: Коми НЦ УрОРАН, 1992. С. 46-50.

Минеева Р.М., Бершов Л.В., Сперанский А.В. и др. О характере упорядочения ионов маарганца в структуре кальцита // Докл. АН СССР. 1992. Т. 326. №4, С. 712-716.

Новиков Г.В., Челищев Н.Ф., Сметанникова О.Г. и др. О вхождении цветных металлов в марганцевые минералы океанических конкреций и корок // Записки ВМО. 1993. № 3. С. 49-61.

Веков И.В. Иттриевая минерализация в Хибино-Ловозерском щелочном комплексе (Кольский полуостров) // Записки ВМО. 1998. № 5. С, 66-85.

Перельмаи А.И., Головин Б.А., Бапгулин С.Г. и др. Гипергенные эпигенетические изменения в осадочных породах и их роль в рудообразовании // Геохимия осадочных пород и руд. М.: Наука, 1968. С. 410-421.

Сабо-Друбина М. Лейасовые марганцевые залежи в горах Баконь // Ежегодник Венгерского геологического института. 1962. Т. 159. № 4. С. 1181-1199.

Салдин В.А. Стратиграфическое положение райизской свиты на Полярном Урале // Геология Европейского севера России. Сборник № 3. Сыктывкар, 1999. С. 29-37.

Силаев В.И. Гипергенно-экзогеккое минерало- и рудообазование в мезо-кайнозойской истории Тимано-Североуральского региона // Геология и полезные ископаемые Западного Урала. Пермь, 2001. С. 120-122.

Силаев В.И. Железомарганцевые карбонаты Полярного Урала в связи с проблемой номенклатуры минералов ряда $MnCO_3$ – $FeCO_3$ // Проблемы минералогии, петрографии и металлогении. Научные чтения памяти П.Н. Чирвинского. Вып. 5. Пермь, 2003, С. 22-29.

Силаев В.И. Минералогия фосфатоносных кор выветривания (Полярный Урал). СПб: Наука, 1996. 136 с.

Силаев В.И., Глухое Ю.В., Котова Е.Н. Фазовая диагностика и люминесцентно-спектроскопические свойства карбонатов в природных кальцит-доломитовых смесях // Сыктывкарский минералогический сборник № 32. Сыктывкар, 2002. С. 68-78.

Силаев В.И., Котова Е.Н., Илъюшенков А.Я. Эпигенетическая кутнагоритизапия доломитов как фактор карбонатного омарганцевания няньворгинской свиты D_3-C_1 на Полярном Урале // Геология девонской системы: Материалы Международного симпозиума. Сыктывкар: Геопринт, 2002. С. 299-301.

Силаев В.И., Хазов А.Ф. Изотопное диспропорционирование карбонатного углерода в процессах гипергенно-экзогенной перегруппировки вещества. Сыктывкар: Геопринт, 2003. 41 с.

Силаев В.И., Ширяева Л.Л. Парнокское железо-марганцевое месторождение: мифы и факты // Геология рудных месторождений. 1997. Т. 38. № 4. С. 387-393.

Силаев В.И., Ширяева Л.Л., Кузнецов А.В. Марганцевая кора выветривания на Парнокском железо-марганцевом проявлении: строение, состав, перспективы промышленного использования // Сыктывкарский минералогический сборник. 1996. № 25. С. 34-48.

Смирнов В.И. Успехи и некоторые очередные задачи теории рудообразования // Сов. Геология. 1957. №60. С. 87-104.

Сосновцев А.Г. Критерии и признаки маарганцевого оруденения на Полярном Урале // Полярный Урал – новая минерально-сырьевая база России. Тюмень-Салехард, 1997. С. 119-123.

Тимесков В.А., Крутиков В.Ф., Богданов Н.Г. Геохимия марганца в карбонатных породах магнезитовых месторождений СССР // Сов. Геология. 1983. № 12. С. 93-101.

Тимесков В.А., Крутиков В.Ф., Валитов Н.В. Закономерности распределения изоморфного Mn^{2+} в доломитовых и доломитсодержащих породах верхнепермских отложений Республики Татарии по данным ЭПР // Спектроскопия, рентгенография и кристаллохимия минералов. Казань, 1997. С. 116-118.

Филиппов В.А. Генезис железных руд Зигазино-Комаровского района (Южный Урал) в свете новых данных // Геология рудных месторождений. 1983. №4. С. 98-101.

Фримантл М. Химия в действии. Часть 1. М.: Мир, 1998. С. 399-403.

Хабаков А.В. Улу-Теляк, новое месторождение окисленных карбонатных руд в пермских отложениях Башкирии (западный склон Южного Урала) // Известия АН СССР. Сер. геол. 1944. № 4. С. 70-85.

Хорн Р. Морская химия (структура воды и химия гидросферы). М.: Мир, 1972. 399 с.

Цыкин Р.А. Особенности мезозойско-кайнозойского гипергенеза в марганцерудном Порожинском районе (Енисейский кряж) // Геология рудных месторождений. 1992. № 5. С. 73-79.

Цыкин РА., Свиридов Л.И., Костенко Л.П. Марганцевые руды месторождения Моховое (Енисейский кряж) // Геология рудных месторождений. 1987. № 1. С. 112-117.

Челищев Н.Ф. О различной подвижности атомов в минералах при ионном обмене // Геохимия. 1986. № 3. С. 398-402.

Шванов В.Н., Фролов В.Т., Сергеева Э.И. и др. Систематика и классификация осадочных пород и их аналогов. СПб: Недра, 1998. С. 163-196.

Юдович Я.Э., Беляев А.А., Кетрис М.П. Геохимия, минералогия и рудогенез марганца в черносланцевых отложениях Пай-Хоя // Рудообразование на Тимане и Севере Урала. Сыктывкар, 1981. С. 54-72.

Юдович Я.Э., Беляев А.А., Рогов В.С. Верхнепалеозойский уровень марганценосности Уральской складчатой системы // Докл. АН СССР. 1987. Т. 292. № 1. С. 952-956.

Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Химическая классификация осадочных горных пород. Сыктывкар, 1986. 36 с.

Юдович Я.Э., Шулепова А.Н, Беляев А.А. Каолинитовые породы в черносланцевой кремнистой толще D_3-C_1 лемвинской зоны Полярного Урала // Докл. АН СССР. 1986. Т. 287. № 4. С. 947-951.

Drittenbass W. Sedimentologie und geochemie von eisen-manganfuhrenden knollen und kruten in jura der Trento-Zone (Ostloche sudalpen, Norditaien) // Ecolog. Geol. helv. 1979. № 2. P. 673-674.

Konicker William A., Morse John W., Damasceno Raimundo N. The chemistry of Co interaction with calcite and aragonite surfaces // Chem. Geol. 1985. V. 3-4. P. 229-236.

McKenzic R.M. The soption of some metals by lower oxides of manganese // Geoderma. 1972. V. 8. P. 111-119.

Murray D.J., Healy T.W., Fuerstenau D.W. Adsorption of aqueous metals on colloidal hydrous manganese oxide // Adv. Chem. 1968. V. 79. P. 74-81.

Peacor D.R., Essene E.J., Gaines A.M. Petrologic and crystal-chemical implications of cation order-disorder in kutnahorite $CaMn(C0_3)_2$ // Amer. Miner. 1987. V. 72. P. 319-328.

Piestrzynski A. Carbonates as acceptors of metals in Kup-ferschiefer, Poland // Source, Transp. and Deposit. Metals. Proc. 25 Years SGA Anniv. Meet. Nancy, 30 Aug.-3 Sept, 1991. Rotterdam, Brookfield. 1991. P. 581-583.

Tsusue A. Manganesian Kutnahorite from Ryujima mina, Japan // Amer. Mineral. 1967. V. 52. P. 1751-1761.

Рецензент доктор геол.-мин. наук Д.Н. Салихов