



Здесь и на первой стороне обложки фото карьера Южно-Файзулинского месторождения, 2006 г.

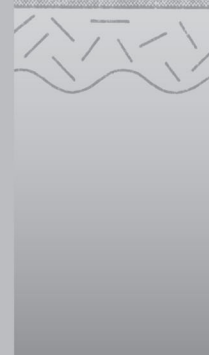
А. И. Брусницын

МИНЕРАЛОГИЯ МАРГАНЦЕВОНОСНЫХ МЕТАОСАДКОВ ЮЖНОГО УРАЛА

В монографии приводятся сведения о геологическом строении залежей метаморфизованных марганцевоносных осадков (метаманганолитов), особенностях их химического состава. Детально охарактеризована минералогия марганцевых пород. Рассмотрены современные представления об условиях и механизмах накопления марганцевоносных отложений и их последующих постседиментационных преобразований. Показано значение минералов марганцевых пород как индикаторов физико-химических условий метаморфизма рудоносных отложений.

МИНЕРАЛОГИЯ МАРГАНЦЕВОНОСНЫХ МЕТАОСАДКОВ ЮЖНОГО УРАЛА

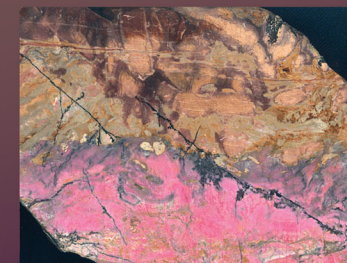
А. И. Брусницын



А. И. Брусницын



МИНЕРАЛОГИЯ МАРГАНЦЕВОНОСНЫХ МЕТАОСАДКОВ ЮЖНОГО УРАЛА



САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

А. И. Брусницын

**МИНЕРАЛОГИЯ
МАРГАНЦЕВОНОСНЫХ МЕТАОСАДКОВ
ЮЖНОГО УРАЛА**

Санкт-Петербург
2013

УДК 553.32 + 549.01
ББК 26.31
Б89

Р е ц е н з е н т ы:

докт. геол.-минер. наук, проф. *В. В. Гордиенко* (С.-Петербург. гос. ун-т),
докт. геол.-минер. наук, проф. *Э. М. Спиридонов* (Моск. гос. ун-т),
докт. геол.-минер. наук *Г. Ю. Иванюк* (Геологический ин-т Кольского научного центра РАН)

Брусницын А. И.
Б89 Минералогия марганцевоносных метаосадков Южного Урала / А. И. Брусницын. – СПб.:
С.-Петербург. гос. ун-т, 2013. – 160 с.
ISBN 978-5-91258-254-7

Монография посвящена широко известным в России гидротермально-осадочным месторождениям марганцевых пород, локализованных среди вулканогенно-осадочных толщ Магнитогорского палеовулканического пояса. Приведены сведения о геологическом строении залежей метаморфизованных марганцевоносных осадков (метаманганолитов), особенностях их химического состава. Детально охарактеризована минералогия марганцевых пород. Рассмотрены современные представления об условиях и механизмах накопления марганцевоносных отложений и их последующих постседиментационных преобразований. Показано значение минералов марганцевых пород как индикаторов физико-химических условий метаморфизма рудоносных отложений.

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

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

УДК 553.32 + 549.01
ББК 26.31

ISBN 978-5-91258-254-7

© А. И. Брусницын, 2013
© Санкт-Петербургский государственный
университет, 2013
© Издательство ООО «ИПК «КОСТА»», 2013

О г л а в л е н и е

ВВЕДЕНИЕ	3
Г л а в а 1. ГЕОЛОГИЯ МАРГАНЦЕВОНОСНЫХ ЗАЛЕЖЕЙ	6
Позиция месторождений в геологическом строении региона	–
Характеристика марганцевоносных силицитов	8
Типизация продуктивных отложений	14
Описание опорных объектов	15
<i>Тип 1.</i> Месторождения, ассоциирующие с джасперитами (проксимальные отложения)	–
Подтип 1а. Холмообразные рудоносные постройки	–
Подтип 1б. Пластообразные рудоносные залежи в силицитах	24
Подтип 1в. Пластообразные рудоносные залежи в вулканомиктовых отложениях	32
<i>Тип 2.</i> Марганцевые залежи, локализованные в отрыве от джасперитов (дистальные отложения)	39
Г л а в а 2. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ МАРГАНЦЕВОНОСНЫХ МЕТАОСАДКОВ	43
Г л а в а 3. МИНЕРАЛОГИЯ МАРГАНЦЕВЫХ ПОРОД	49
Главные минеральные ассоциации	–
Ассоциации пород основного объема залежей	–
Ассоциации секущих прожилков	53
Гипергенные минералы	54
Характеристика минералов	–
Г л а в а 4. ГЕНЕЗИС МАРГАНЦЕВОНОСНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ	102
Геологические модели накопления марганцевоносных осадков	–
Постседиментационные преобразования марганцевоносных осадков	111
Генетическая интерпретация минералогических данных	–
Физико-химический анализ минеральных равновесий	119
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	139
ЛИТЕРАТУРА	141
ПРИЛОЖЕНИЯ	153

Введение

Стратиформные залежи марганцевоносных отложений, приуроченные к субмаринным вулканогенно-осадочным комплексам, широко распространены в природе. Они характерны для складчатых поясов самого разного возраста, где, как правило, представлены не единичными месторождениями, а их более или менее многочисленными группами. Изучение этих объектов, как закономерных членов вулканогенно-осадочных формаций, является важным звеном в раскрытии геохимической эволюции активных континентальных окраин прошлого и настоящего.

Одним из типичных полигонов для подобных исследований служит Магнитогорский палеовулканический пояс Южного Урала. Здесь установлено несколько десятков небольших месторождений марганцевых пород (руд), часть из которых эксплуатировалась и активно изучалась в первой половине XX в. (Топорков, Кожевников, 1938; Бетехтин, 1937, 1940, 1946; Херасков, 1951; Шатский, 1954; Кузнецов, Бурикова, 1966; Страхов и др., 1968; Гаврилов, 1972; Ходак, 1973; Калинин, 1978, и др.). Все исследователи были едины в том, что минеральный состав продуктивных залежей сформировался в ходе метаморфизма и последующего гипергенеза отложений, изначально обогащенных марганцем. Однако природа исходного субстрата трактовалась по-разному. В 1920–1960-х годах было предложено несколько гипотез его образования: собственно осадочная, гальмиролитическая, гидротермально-метасоматическая и гидротермально-осадочная. Но со временем только последняя из них приобрела наибольшую популярность и поддержку. Поэтому именно как типичный пример объектов гидротермально-осадочного типа примагнитогорские месторождения марганцевых пород включены в многочисленные учебники, справочники и обзорные публикации (Варенцов, Рахманов, 1978; Попов, 1979; Вахромеев и др., 1982; Михайлов, Рогов, 1985; Рой, 1986; Петровский, 1997; Овчинников, 1998; Контарь и др., 1999; Михайлов, 1993, 2001; Салихов и др., 2002, и др.).

Вместе с тем частота упоминаний в литературе не соответствует степени изученности марганцевоносных метаосадков Южного Урала. Основные материалы по их геологии и особенно минералогии были получены еще до середины 1970-х годов и с тех пор очень мало пополнялись новыми данными. Естественно, что в настоящее время сведения более чем 30-летней давности нуждаются в уточнении, дополнении и переосмыслении.

В последние годы интерес к марганцевым породам Южного Урала значительно усилился. Проводимое всестороннее изучение металлогении палеоокеанических комплексов уральской складчатой системы потребовало дополнительных данных, в том числе и о марганцевоносных отложениях. Цели проведенных нами исследований заключались в реконструкции механизмов и условий образования и преобразования минерального вещества на всех стадиях становления марганцевых залежей, начиная от накопления металлоносного осадка до его захоронения и метаморфизма, в выявлении отдельных минералов и их парагенезисов, позволяющих оценить *PTX*-параметры метаморфизма марганцевоносных отложений.

Объектами для изучения выбраны месторождения западного сегмента Магнитогорского палеовулканического пояса. Здесь известно 84 месторождения марганцевых пород (Салихов и др., 2002). Нами было обследовано более двадцати месторождений, из которых девять (Биккуловское, Казган-Таш, Кожаевское, Кызыл-Таш, Кусимовское, Северо-, Средне- и Южно-Файзулинское и Уразовское) определены в качестве опорных объектов для детальных работ. Выбранные месторождения представляют все главные типы марганцевых залежей региона, они обладают достаточно хорошей сохранностью и обнаженностью рудоносных пачек, показательны в минералогическом плане.

Исследования проводились в период с 1995 по 2007 г. Обработка основного объема полевых и камеральных аналитических исследований была завершена к концу 2008 г. Полученные результаты частично опубликованы в виде отдельных статей. Задача настоящей монографии – дать обобщенную характеристику всем изученным объектам и проинтерпретировать полученные данные с позиции современных представлений о процессах гидротермально-осадочного рудогенеза и постседиментационных преобразованиях марганцевоносных отложений.

Автор стремился проводить комплексные работы, в которых результаты полевых и лабораторных исследований были как можно полнее взаимосвязаны друг с другом и служили добротной фактурной базой для дальнейших генетических построений.

Геологическое изучение месторождений включало в себя крупномасштабное картирование обнаженных частей продуктивных пачек, выяснение закономерностей локализации марганцевых руд, описание их взаимоотношений с вмещающими породами, картирование внутреннего строения рудных тел. В работе использовались также результаты предшествующих съемочных и геологоразведочных работ. При интерпретации геологических и петрохимических данных активно применялась методика сопоставления их с опубликованными материалами по строению, составу и условиям образования рудоносных осадков в областях развития гидротермальных систем современного океана. В ходе работ на месторождениях были собраны значительные по объему коллекции образцов руд и вмещающих пород (несколько сотен штуфов), которые легли в основу лабораторных исследований.

Минералогическое изучение марганцевых пород выполнено ставшими уже традиционными методами оптической и электронной микроскопии, электронно-зондового и рентгенофазового анализов. Редкие минералы дополнительно охарактеризованы методом ИК-спектроскопии (аналитик Н. В. Чуканов, Институт проблем химической физики РАН в Черноголовке). Химический состав пород проанализирован рентгеноспектральным флюоресцентным методом (аналитики В. В. Петров и Б. А. Цимошенко, Всероссийский геологический институт (ВСЕГЕИ)). Изотопный состав углерода и кислорода определен масс-спектрометрическим методом (аналитик В. Н. Кулешов, Геологический институт (ГИН) РАН). При генетической интерпретации полученного фактического материала использовались методы физико-химического анализа парагенезисов минералов и термодинамических расчетов.

Работа выполнена на кафедре минералогии Санкт-Петербургского государственного университета (СПбГУ). Автор глубоко благодарен заведующему кафедрой проф. В. Г. Кривовичеву за содействие в исследованиях и их конструктивную критику. Консультации оказывали профессора А. Г. Булах, Э. А. Гойло, Л. П. Никитина. Постоянное внимание к работе проявляли доценты А. Н. Зайцев, А. А. Золотарев и Е. Н. Перова. Все поездки на Урал были организованы и проведены совместно с доц. А. А. Антоновым. Некоторые части работы выполнены при участии докторов геолого-минералогических наук С. В. Кривовичева и А. Б. Кольцова, кандидатов геолого-минералогических наук С. Н. Бритвина, Н. И. Пономаревой и С. В. Петрова.

Помимо сотрудников геологического факультета СПбГУ, различные вопросы обсуждались со специалистами из других организаций: докторами геолого-минералогических наук Э. М. Спиридоновым (Московский государственный университет (МГУ)), Э. Ф. Емлиным (Уральская государственная горно-геологическая академия (УГГГА)), И. В. Пековым (МГУ), кандидатами геолого-минералогических наук П. Я. Азимовым (Институт геологии и геохронологии докембрия (ИГГД) РАН), И. А. Бакшеевым (МГУ), А. Н. Серковым (Уралкварцсамоцветы), В. В. Смоленским (Санкт-Петербургский горный институт (СПбГИ), С. Г. Суставовым (УГГГА).

Большое влияние на становление взглядов автора оказало общение с геологами и минералогами Института минералогии Уральского отделения РАН (Миасс): докторами геолого-минералогических наук В. В. Зайковым и В. В. Масленниковым, кандидатами геолого-минералогических наук Е. В. Зайковой, Е. В. Белогуб, И. Ю. Мелекесцевой, К. А. Новоселовым, О. С. Теленковым и Н. Р. Аюповой. Незаменимым спутником в экспедициях по Южному Уралу был кандидат геолого-минералогических наук И. Г. Жуков.

Полевые работы и последующее минералогическое изучение собранного каменного материала проведены при деятельном участии студентов кафедры минералогии СПбГУ Ю. С. Балашовой, О. В. Гаврютченковой, И. А. Городничевой, О. С. Гридиной, О. Г. Калининой, Е. А. Коптяевой, Ю. С. Коробейниковой, Е. А. Никитиной, М. А. Папчинской, Ю. И. Романовой, А. Е. Самсоновой, Т. А. Семковой и И. А. Чумакова.

Аналитические исследования были бы невозможны без помощи коллег из Санкт-Петербурга и Москвы. Большое содействие в рентгенофазовых исследованиях минералов оказывали доктор геолого-минералогических наук Е. Н. Котельникова (СПбГУ), кандидаты геолого-минералогических наук Н. В. Платонова (СПбГУ) и М. А. Яговкина (ЗАО Механобр-Аналит), старший научный сотрудник В. В. Трофимов (СПбГУ). Микрозондовые анализы минералов проведены при участии старшего научного сотрудника А. Р. Нестерова (СПбГУ), кандидата геолого-минералогических наук Ю. Л. Крецера и доктора геолого-минералогических наук Н. С. Рудашевского (ЗАО Механобр-Аналит, РИАН «Кирси»), кандидата геолого-минералогических наук М. А. Ситниковой (ВСЕГЕИ). Рентгеноспектральные анализы горных пород выполнены В. В. Петровым и Б. А. Цимошенко (ВСЕГЕИ). ИК-спектры минералов получил и интерпретировал доктор физико-математических наук Н. В. Чуканов (Институт физико-химии (ИФХ) РАН, Черноголовка). Изотопный состав углерода и кислорода карбонатов проанализирован доктором геолого-минералогических наук В. Н. Кулешовым (ГИН РАН, Москва).

На всех этапах исследований, начиная от организации и проведения полевых выездов, и вплоть до редактирования текста диссертации, мне помогала жена – кандидат геолого-минералогических наук Елена Вячеславовна Старикова, морально поддерживали друзья – Ярослав и Наталья Клочковы.

Автор благодарит своих учителей, коллег и друзей и надеется на дальнейшее плодотворное сотрудничество и поддержку.

Полевые выезды отчасти финансировались геологическим факультетом СПбГУ, за что автор благодарит бывшего декана геологического факультета И. В. Булдакова и его заместителя В. И. Данилевского. Исследования поддерживались Российским фондом фундаментальных исследований (РФФИ) (проекты № 96-05-65192а, 99-05-65286а, 99-05-78022д, 03-05-78021д, 04-05-64333, 08-05-00415), программой «Университеты России», направление «Кристалл») и ФЦП «Интеграция» (проект № 326.67). Издание монографии осуществлено при финансировании гранта РФФИ (проект № 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,
геологический факультет, кафедра минералогии.

Телефон (812) 328-94-81. E-mail: brusspb@yandex.ru.

Глава 1 ГЕОЛОГИЯ МАРГАНЦЕВОНОСНЫХ ЗАЛЕЖЕЙ

Позиция месторождений в геологическом строении региона

Магнитогорский палеовулканический пояс – крупнейшая на Южном Урале субмеридиональная структура, сформированная вулканогенными и осадочными формациями палеозоя. Борты пояса сложены вулканогенными комплексами преимущественно девонского возраста, а разделяющее их центральное погружение заполнено терригенными, карбонатно-терригенными и вулканогенными породами, главным образом, раннего–среднего карбона.

Изученные нами объекты расположены в западном борту Магнитогорского палеовулканического пояса, в меридиональной полосе, протягивающейся почти на 300 км от г. Миасс на севере до г. Сибай на юге (рис. 1). Марганцевоносные отложения приурочены к вулканогенным комплексам, которые по современным представлениям сформировались в пределах активного морского бассейна в обстановке энсиматической островной дуги (Западно-Магнитогорской) и примыкающего к ней междуугового (или задугового) бассейна (Сибайского) (Зоненшайн и др., 1984; Серавкин и др., 1992; Пучков, 1993; Серавкин, 1997; Зайков, 2006, и др.). Индикатором островодужных условий на рассматриваемой площади является дифференцированная андезит-базальтовая формация ирендыкской свиты (D_{1em}–D_{2ef}).

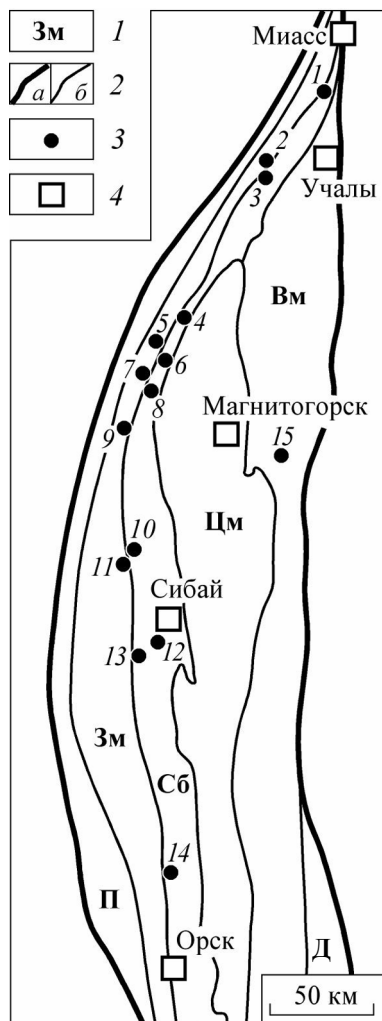


Рис. 1. Схема размещения главных месторождений марганцевых пород Магнитогорского палеовулканического пояса (по материалам Е. С. Контаря и др. (1999), И. Г. Жукова (2002), В. В. Зайкова (2006))

1 – палеогеодинамические зоны: П – Присакмарская: меланж-олистостромовый комплекс О–D₁, Зм – Западно-Магнитогорская: палеоостроводужные комплексы (андезит-базальтовая и риолит-базальтовая дифференцированная формации D₂₋₃), Сб – Сибайская: комплексы междуугового палеобассейна (риолит-базальтовая контрастная формация D₂₋₃), Вм – Восточно-Магнитогорская: палеоостроводужные комплексы (риолит-базальтовая дифференцированная D₂₋₃), Д – Домбаровская: комплексы задугового палеобассейна (базальт-андезит-дацит-риолитовая формация D₂₋₃), Цм – Центрально-Магнитогорская: осадочные формации чехла молодой платформы (карбонатная, песчано-глинистая, угленосная, трапповая и др. D₃–C₂); 2 – границы: а – Магнитогорского палеовулканического пояса, б – палеогеодинамических зон; 3 – месторождения марганцевых пород; 4 – города. Цифрами обозначены месторождения марганцевых пород: 1 – Кожаевское, 2 – Тетраук, 3 – Уразовское, 4 – Габдимовское, Рахметовское, 5 – Биккуловское, Казган-Таш, Ниязгуловское-1, 6 – Аюсазовское, Ниязгуловское-2, 7 – Кусимовское, 8 – Ялимбетовское, 9 – Кызыл-Таш, 10 – Мамилинское, 11 – Губайдулинское, 12 – Янзигитовское, 13 – Южно-, Средне- и Северо-Файзулинское, 14 – Репино-Круторожинское, 15 – Бахтинское.

К формации междугового бассейна относится контрастный риолит-базальтовый комплекс карамалыташской свиты (D_{2ef}). На всей территории района эффузивные породы перекрыты более молодыми вулканогенно-осадочными и осадочными толщами. В их строении снизу вверх по разрезу выделяются следующие стратиграфические единицы: бугулыгырский кремнистый горизонт (D_{2ef}), улугауская тефро-терригенная свита ($D_{2zv}-D_{3fr_1}$), мукасовский кремнистый горизонт (D_{3fr}), колтубанская карбонатно-терригенная (D_{3fm}) и зилаирская терригенная свиты ($D_{3fm}-C_{1t_1}$). Наиболее мощные и протяженные осадочные толщи образовались во впадине междугового бассейна, менее интенсивно накопление осадков происходило в вулканических депрессиях островной дуги.

Месторождения марганцевых пород расположены в зоне тектонического сочленения формаций палеоостровной дуги и междугового палеобассейна (рис. 2). Причем количество объектов по обе стороны от этой границы примерно одинаковое. Во всех случаях металлоносные залежи локализованы среди осадочных пород, завершающих циклы вулканической активности и аккумулирующих обломочное, гидротермальное и органогенное вещество. Продуктивными являются несколько стратиграфических уровней, но большая их часть марганцевоносных отложений приурочена к кремнистой пачке бугулыгырского горизонта и к вулканомиктовым породам улугауской свиты (Жуков, 2002).

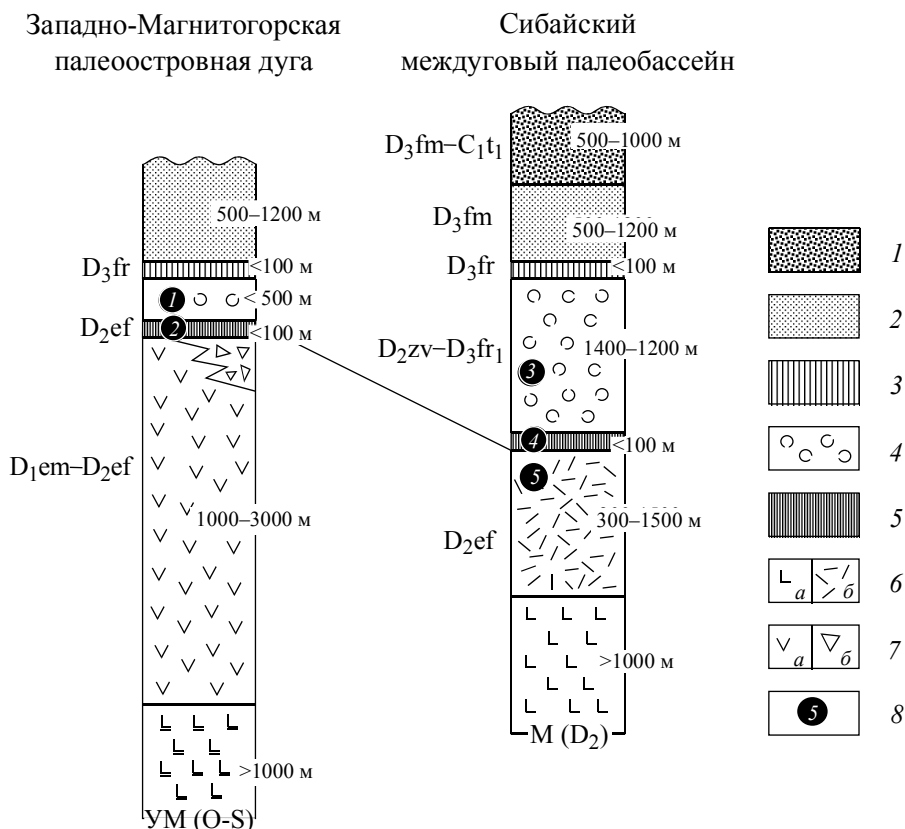


Рис. 2. Положение месторождений марганцевых пород в стратиграфических колонках палеогеодинамических зон западного борта Магнитогорского палеовулканического пояса

(по материалам Е. С. Контаря и др. (1999), И. Г. Жукова (2002), В. В. Зайкова (2006) с дополнениями)

1-7 – стратифицированные отложения вулканических и вулканогенно-осадочных комплексов: 1 – зилаирская свита ($D_{3fm}-C_{1t_1}$): терригенный комплекс; 2 – колтубанская свита (D_{3fm}): карбонатно-терригенный комплекс; 3 – мукасовский горизонт (D_{3fr}): кремнистые сланцы, аргиллиты; 4 – улугауская свита ($D_{2zv}-D_{3fr_1}$): тефро-терригенный комплекс; 5 – бугулыгырский горизонт (D_{2ef}): джаспериты, яшмы, кремнистые алевриты; 6 – карамалыташская свита (D_{2ef}): а – базальтовый комплекс, б – риолит-базальтовый комплекс; 7 – ирендыкская свита ($D_{1em}-D_{2ef}$): а – андезит-базальтовый комплекс, б – олистоостровный вулканогенно-осадочный комплекс; 8 – цифрами в кружках обозначены месторождения марганцевых пород: 1 – Биккуловское; Ниязгуловское-1, Казган-Таш, Кызыл-Таш; 2 – Кусимовское, Губайдулинское и др.; 3 – Кожаевское; 4 – Тетраук, Рахметовское, Габдимовское, Ниязгуловское-2, Аюсазовское, Ялимбетовское, Северо-, Средне- и Южно-Файзулинское, Янзигитовское; 5 – Уразовское. Фундамент: М – мафический, УМ – ультрамафический.

Все вулканогенные и осадочные породы региона изменены процессами низкоградного метаморфизма (Нечухин, 1969; Медноколчеданные месторождения..., 1985; Русинов и др., 1992; Викентьев, 2004). Вторичные минеральные ассоциации в вулканитах ирендыкской свиты соответствуют PT -условиям зеленокаменного метаморфизма. Для отложений карамалыташской и особенно улугауской свит

типичны парагенезисы, отвечающие параметрам пренит-пумпеллиитовой, а местами и цеолитовой фаций. Возраст главной фазы метаморфизма оценивается как доскладчатый (доколлизийный). Вместе с тем развитие на разных этапах геологической истории региона тектонических деформаций также неизбежно сопровождалось метаморфогенными преобразованиями пород. Максимально интенсивно эти процессы реализовались в период карбон-пермской коллизии.

Характеристика марганцевоносных силицитов

Марганцевоносные залежи Западно-Магнитогорского пояса тесно ассоциируют с кремнистыми и железокремнистыми породами. Этот факт отмечался практически всеми исследователями. Но детально закономерности взаимоотношений между марганцевыми отложениями и различными видами кремнистых пород на Южном Урале стали изучаться лишь после работы А. А. Гаврилова (1972).

В настоящее время в строении марганцевоносных пачек выделяется несколько видов силицитов – джаспериты, яшмы, кремнистые пелитолиты и алевролиты, железокремнистые туффиты (яшмотуффиты). Они различаются составом, структурами, текстурами, механизмами накоплений и пространственно-возрастными связями с марганцевыми отложениями. Поэтому прежде, чем рассмотреть условия залегания марганцевых пород, необходимо остановиться на характеристике вмещающих их силицитов.

Джаспериты. Среди марганцевоносных силицитов эти породы вызывают наибольший интерес. Типичный джасперит – мелко-, микрозернистая темно-красная гематит-кварцевая порода глобулярной, колломорфной, сферолитовой, кокардовой, местами мозаичной структуры (фото 1, а–в). В отличие от яшм в джасперитах редко проявлена полосчатость, для них характерны массивная, пятнистая, микро- и макробрекчиевидная текстуры. Строение джасперитов обусловлено процессами литификации коллоидной железокремнистой массы с уменьшением объема пород, что проявлено в образовании трещин синерезиса, формировании диагенетических брекчиевидных текстур, в которых неправильной формы обособления глобулярного или сферолитового гематит-кварцевого агрегата сцементированы мозаичной существенно кварцевой матрицей с небольшим количеством пластинок гематита. В джасперитах наблюдаются также прожилково-сетчатые текстуры, обусловленные наличием сети прожилков крупнозернистого кварца.

По химическому составу джаспериты весьма однообразны (табл. 1). Это почти исключительно железокремнистые породы (обычно (в масс. %) $\text{SiO}_2 = 75\text{--}95$, $\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{общ}} = 5\text{--}25$, $\text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{общ}} \geq 98$) с очень низкими концентрациями всех других компонентов, прежде всего элементов-индикаторов терригенного вещества – титана и алюминия. По значениям литохимических модулей ($[\text{Fe}+\text{Mn}]/\text{Ti} = 640\text{--}2970$, $\text{Al}/[\text{Al}+\text{Fe}+\text{Mn}] = 0.01\text{--}0.17$ и др.) джаспериты соответствуют отложениям, резко обогащенным гидротермальными компонентами («рудноносным осадкам»).

Такие породы известны довольно давно. На Южном Урале они были отмечены еще в 1940 г. В. С. Коптевым-Дворниковым (Херасков, 1951), но сам термин «джасперит» (jasperite) и детальное описание этих силицитов появились значительно позже (Зайков и др., 1994; Масленников, 1999; Зайкова, Зайков, 2003; Аюпова, Масленников, 2005; Масленников, Аюпова, 2007, и др.). Зарубежные исследователи данные породы называют псевдобрекчиевидными яшмами (pseudobreccia jasper, brecciform jaspers) (Crerar e. a., 1982; Ashley, 1989; Gutzmer e. a., 2001; Grenne, Slack, 2003, и др.).

Джаспериты формируют тела линзовидной, холмообразной или плащевидной формы, согласно залегающие среди вулканогенных и осадочных пород разного состава. Холмообразные постройки часто имеют асимметричное строение с выпуклой кровлей и более плоской подошвой. Мощность тел, как правило, не превышает первых метров, но известны примеры и более крупных сооружений, достигающих высоты 50 м и протяженностью до 350–400 м (месторождения Кызыл-Таш, Янзигитовское, Уразовское и др.).

Подошва джасперитовых построек может иметь разное строение. Если в их основании располагаются вулканыты, то гематит-кварцевая масса заполняет межподушечное пространство и трещины внутри подушек, причем стекловатая корка подушек часто остается неизменной (Зайкова, Зайков, 2003). Иная ситуация фиксируется в случае, когда джаспериты перекрывают вулканогенно-осадочные отложения. Так, например, на Талганском колчеданном месторождении по данным Н. Р. Аюповой (2003а, 2003б) и нашим наблюдениям на контакте между вулканокластитами и джасперитами иногда образуется узкая (мощностью не более 20 см) промежуточная по составу зона, в которой обломки вулкаников цементируются гематит-кварцевым материалом и частично замещаются им. Выше по разрезу такие переходные породы быстро сменяются «чистыми» джасперитами, имеющими на протяжении почти 18 м чрезвычайно однородный состав и не содержащими каких-либо посторонних включений. Кровля джасперитовых тел, как правило, резкая. Наблюдаются также случаи постепенного перехода в яшмы.

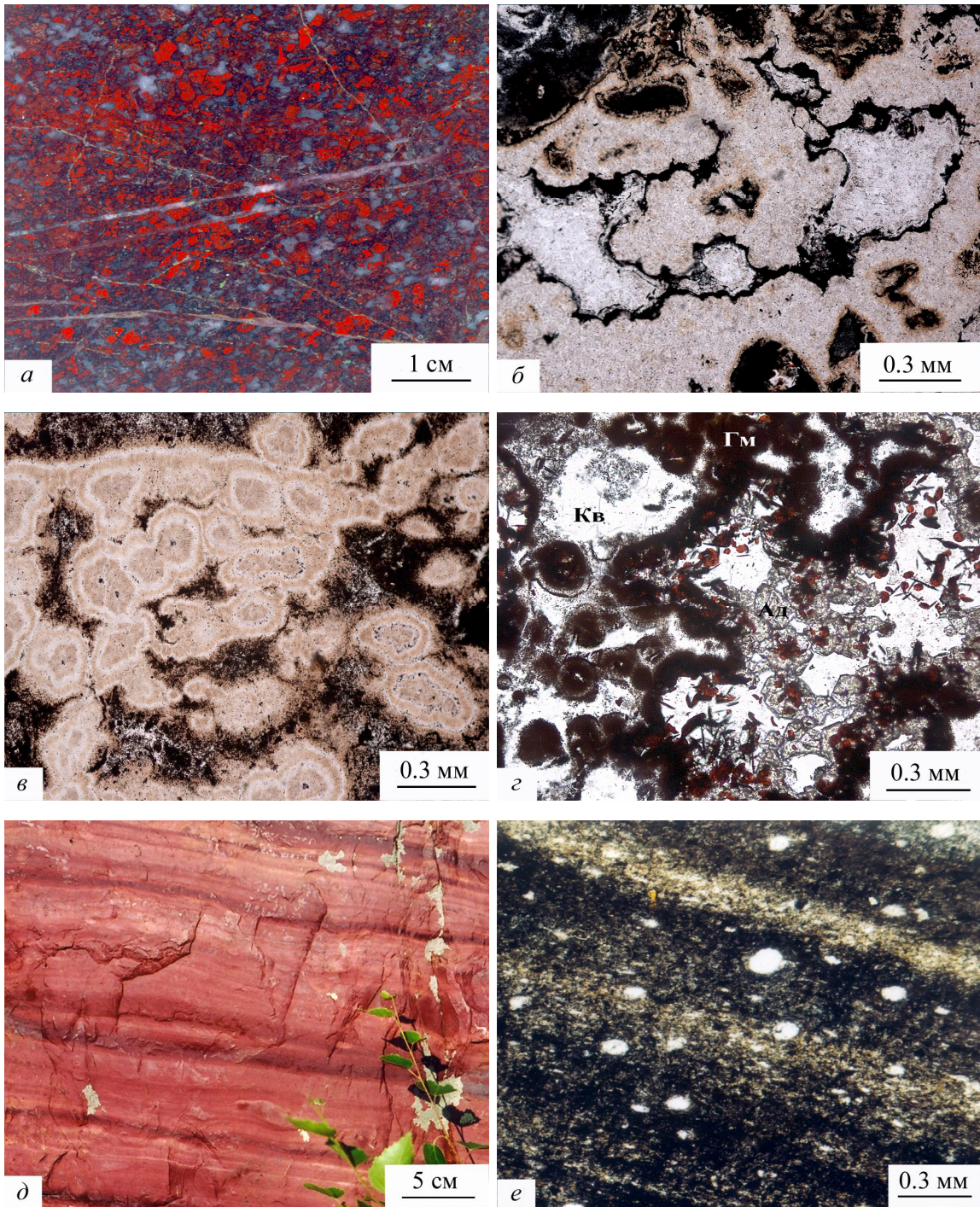


Фото 1. Структуры и текстуры марганцевоносных силицитов

a-g – джаспериты: *a* – образец с типичной брекчиевидной текстурой, *б-г* – шлифы без анализатора: *б* – гематит-кварцевая порода колломорфно-глобулярной структуры, *в* – гематит-кварцевая порода сферолитовой структуры, *г* – гематит-андрадит-кварцевая порода, участок перекристаллизации глобулярной массы с образованием пластинчатого гематита и изометричного андрадита и кварца; *д* и *е* – яшмы: *д* – образец с яснополосчатой текстурой, *е* – шлиф без анализатора, порода микрозернистой реликтово-органогенной структуры с фрагментами раковин радиолярий и микрослоистой текстуры. *Минералы:* Кв – кварц, Ад – андрадит, Гм – гематит.

Типичный химический состав (масс. %) джасперитов

Компоненты	Джаспериты													
	гематит-кварцевые										гематит-андрадит-кварцевые			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
SiO ₂	83.70	91.10	83.50	75.40	56.80	91.10	90.80	94.70	78.70	92.50	74.00	86.75	78.20	77.90
TiO ₂	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.02	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Al ₂ O ₃	<0.10	0.12	0.22	0.38	2.30	0.36	0.13	<0.10	0.19	0.61	0.94	0.15	<0.10	0.52
Fe ₂ O ₃ ^{общ}	15.40	7.80	13.90	23.70	38.40	7.70	7.90	5.10	20.10	4.00	13.50	7.10	9.70	14.60
MnO ^{общ}	0.13	0.09	0.93	0.07	0.72	0.02	0.22	0.05	0.07	0.76	2.00	0.74	3.50	0.65
MgO	<0.10	<0.10	0.46	0.13	0.36	0.15	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	1.24
CaO	0.23	0.09	0.22	0.08	0.11	0.07	0.12	<0.01	0.21	0.58	9.50	5.10	7.80	4.85
Na ₂ O	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.05
K ₂ O	0.01	<0.01	<0.01	0.02	0.02	0.03	<0.01	<0.01	0.02	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.08
P ₂ O ₅	0.12	<0.05	<0.05	<0.05	0.18	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	0.05	0.08	<0.05	<0.05	<0.05
п.п.п.	<0.30	<0.30	0.87	0.35	1.20	<0.30	<0.30	<0.10	0.42	0.47	0.19	0.39	<0.30	0.17
Сумма	99.59	99.20	100.10	100.11	100.00	99.36	99.17	99.85	99.70	98.97	100.21	100.20	99.20	100.01
Литохимические модули														
(Fe+Mn)/Ti	1943	988	1869	2973	1634	966	1011	642	2527	608	1970	992	1708	1917
(Al+Ti)·10 ²	0.21	0.25	0.43	0.76	4.54	0.72	0.27	0.21	0.38	1.21	1.85	0.30	0.21	1.03
(Fe+Mn)·10 ²	19.43	9.88	18.69	29.73	49.01	9.66	10.11	6.42	25.27	6.08	19.70	9.92	17.08	19.17
Al/(Al+Fe+Mn)	0.01	0.02	0.02	0.02	0.08	0.07	0.03	0.03	0.01	0.17	0.09	0.03	0.01	0.05
Mn/Fe	0.01	0.01	0.08	<0.01	0.02	<0.01	0.03	0.01	0.01	0.21	0.17	0.12	0.41	0.05

Примечание. Анализы выполнены в лаборатории химического и спектрального анализа ВСЕГЕИ рентгеноспектральным флуоресцентным методом на спектрометре СРМ-25 (аналитики В. В. Петров и Б. А. Цимошенко). *Разновидности пород*: 1–6, 11 и 12 – джаспериты из основания бузульгьского горизонта: 1–3 – брекчиевидные, слагающие основной объем джасперитовых линз (1 – обр. Фз-1-97, 2 – обр. Фз-4-97, 3 – обр. Фз-37-99), 4–6 – глобулярные джаспериты с реликтами макрофауны из кровли джасперитовой линзы (4 – обр. Фз-25-97, 5 – обр. Фз-26-97, 6 – обр. Фз-28-97); 11 и 12 – брекчиевидные джаспериты из подрудного ареала (11 – обр. Фз-39-99, 12 – обр. Фз-41-99); 7–10 и 13 – джаспериты, формирующие крупную холмообразную постройку: 7 – грубопятнистые из основания постройки (обр. КТ-139/1), 8 и 9 – брекчиевидные, слагающие основной объем постройки (8 – обр. КТ-11/2, 9 – обр. КТ-134), 10 – массивные, разделяющие пласты марганцевых руд на флангах постройки (обр. КТ-120); 13 – брекчиевидные из подрудного ареала (обр. КТ-138), 14 – формирующие небольшой купол (обр. Бк-105). *Месторождения*: 1, 2, 4–6 – Южно-Файзулинское, 3, 11 и 12 – Средне-Файзулинское, 7–10 и 13 – Кызыл-Таш, 14 – Биккуловское. При расчетах литохимических модулей содержания элементов в массовых процентах были переведены в атомные количества; минимальное содержание Al₂O₃ и TiO₂ принималось за 0.10 и 0.01 масс. % соответственно.

Генезис джасперитов является предметом дискуссий. А. А. Гаврилов (1972) и его последователи (Салихов и др., 2002) считают эти породы эндогенными гидротермально-метасоматическими образованиями, формирующимися путем замещения вулканитов просачивающимися по зонам разломов растворами метаморфогенной или иной глубинной природы. Свою точку зрения они обосновывают широким стратиграфическим размахом проявлений джасперитов, вытянутой (жило- или штокообразной по А. А. Гаврилову) формой тел, приуроченностью их к зонам дизъюнктивных дислокаций, очевидными структурно-текстурными отличиями от гидротермально-осадочных аналогов (яшм), отсутствием в джасперитах реликтов морской фауны и прежде всего типичных для яшм радиолярий.

Однако представлениям об эндогенной гидротермально-метасоматической природе джасперитов противоречит совокупность других данных, а именно: согласное с вмещающими породами залегание; асимметричное строение джасперитовых тел с выпуклой кровлей и плоской подошвой; наличие в перекрывающих вулканитах округлых или неправильной формы обломков джасперитов; локализация джасперитов в породах самого разного состава, но при этом чрезвычайно однообразные и очень простые минеральный и химический составы гематит-кварцевых пород, не зависящие от характера окружающих отложений; отсутствие в основной массе джасперитовых тел ксенолитов или замещенных реликтов породы-субстрата; отсутствие даже вокруг крупных джасперитовых построек ареалов интенсивной гидротермальной переработки вмещающих вулканитов; находка в кровле джасперитовых построек хорошо сохранившихся реликтов морской макрофауны (Жуков и др., 1998; Жуков, Леонова, 1999).

Принимая во внимание перечисленные аргументы, другая группа исследователей рассматривает джаспериты как литифицированные аналоги железокремнистых отложений, сформировавшихся на дне вулканически активного морского бассейна. Однако представления о способах накопления исходных металлоносных илов остаются спорными. Предлагаются две альтернативные модели: гальмиролитическая и гидротермально-осадочная.

Сторонники первой из них (Масленников, 1999; Аюпова, 2003а; Аюпова, Масленников, 2005; Масленников, Аюпова, 2007) полагают, что джаспериты образовались в ходе подводного выветрива-

ния (гальмиролиза) гиалокластических отложений кислого состава, содержащих примесь карбонатного материала. Схема процесса предполагается следующей. На стадии гальмиролиза включения вулканического стекла, а также содержащий их кварцевый матрикс взаимодействуют с морской водой и замещаются агрегатом аморфного кремнезема с хлорит-сметитовым минералом. Затем слоистый силикат преобразуется в гизенгиритоподобную ($m\text{RO}\cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot p\text{SiO}_2\cdot q\text{H}_2\text{O}$) рентгеноаморфную фазу. Таким путем формируются большие массы коллоидального железокремнистого вещества, которые при дальнейшем захоронении трансформируются в гематит-кварцевые породы (джаспериты). Изменение вулканогенно-осадочных пород (гиалокластитов) до химически почти стерильных железокремнистых илов сопровождается полным выносом из субстрата не только относительно подвижных K, Na, Ca, но также и Mg, Al и Ti. Причем, по мнению авторов этой модели, необходимая для удаления из системы алюминия и титана щелочная среда создается за счет растворения присутствовавших в осадке карбонатов.

Для обоснования гальмиролитической гипотезы выдвигаются несколько доводов. Главный из них – наличие в подошве джасперитовых построек, на контакте их с гиалокластитами переходной зоны с признаками окварцевания, хлоритизации и гематитизации вулканического материала, а также локального перераспределения алюминия и титана. Эта зона интерпретируется как фронт замещения вулканогенных отложений железокремнистым материалом. Кроме того, отмечается внешнее структурно-текстурное сходство джасперитов с гиалокластитами, а также госсанитами – литифицированными продуктами подводного окисления сульфидных отложений. Как один из ключевых аргументов указывается обоснованная в экспериментальных работах возможность миграции алюминия и титана в щелочных растворах.

На наш взгляд, приведенные аргументы не достаточно убедительны. Не оспаривая явления гальмиролиза как такового, мы полагаем, что в случае образования джасперитов роль этого процесса сильно преувеличена. Температура придонного слоя морской воды открытого океана равна примерно 2 °С. При такой температуре скорость большинства химических реакций крайне незначительна. Маловероятно, чтобы в этих условиях морская вода могла кардинально изменять вулканогенные породы с образованием на их месте крупных линзовидных тел железокремнистых илов, практически лишенных примесных компонентов (в том числе и типичных для вулкаников Ti, Al и Mg) и не сохранивших в своей основной массе реликтов протолита. Даже в высокотемпературных метасоматитах (грейзены, скарны и т. п.) наблюдаются фрагменты в разной степени замещенного субстрата, по которым и удается восстановить его природу. Тем более они должны сохраняться в породах, преобразованных при низких температурах. Но в основной массе джасперитов таких включений нет. Не объясняет гальмиролитическая гипотеза и локального развития джасперитов, в то время как огромные пространства вулканогенных толщ, в том числе и с прослоями карбонатного материала, остаются без существенных изменений.

Альтернативная, гидротермально-осадочная, модель представляется более адекватной. Согласно ей, джаспериты формируются в результате осаждения на поверхности морского дна железокремнистого вещества, вынесенного из пород океанической коры низкотемпературными гидротермальными растворами. Накопление рудоносных илов происходит достаточно быстро и непосредственно в зоне просачивания гидротермального источника, в результате чего доля «фоновых» литогенных и биогенных осадков в их составе ничтожно мала. Эта точка зрения была высказана еще в середине XX в. (Херасков, 1951, и др.), а наиболее полное обоснование получила в работах Е. В. Зайковой и В. В. Зайкова (2003, 2005). Немного дополняя данные этих исследователей, приведем аргументы в пользу гидротермально-осадочного генезиса джасперитов.

1. Джаспериты приурочены к вулканогенным комплексам, сформированным в обстановке активной океанической окраины, несущими в себе отчетливые признаки доскладчатой гидротермальной переработки (пропилитизации и др.).

2. Джаспериты присутствуют среди отложений разного состава, причем не только в собственно вулканогенных, но и осадочных (пелитолитах, алевролитах и песчаниках). Джаспериты и гиалокластиты часто развиты в отрыве друг от друга. Нередко отмечаются пачки гиалокластики, не затронутые ни окремнением, ни гематитизацией.

3. Джаспериты слагают линзовидные и холмообразные тела, нередко имеющие асимметричное строение с плоской подошвой и выпуклой кровлей.

4. В основном объеме джасперитовых залежей отсутствуют включения вулкаников.

5. В подошве джасперитовых построек документируются «подводящие каналы», по которым растворы просачивались на поверхность морского дна. Такие каналы могут наблюдаться в подстилающих породах в виде зон дезинтеграции, сопровождаемых воронко- или столбообразными телами метасоматически измененных вулкаников. Этот признак является очень важным, но, к сожалению, из-за условий обнаженности зафиксировать его удается далеко не всегда. Тем не менее на целом ряде объек-

тов подводящие каналы обнаружены. Так, они отмечаются в Западных Мугаджарах в восточном борту Донгелекской синклинали, где под джасперитовыми линзами установлены либо столбообразные зоны пиритизированных апобазальтов, диаметром до первых метров, либо воронковидные тела гематит-кварцевых метасоматитов в поперечнике 250–550 м (Зайков и др., 2001). Сходные зоны гидротермально измененных вулканитов выявлены на джасперитовом проявлении Лисьи Горы в восточном борту Магнитогорского пояса (Зайкова, Зайков, 2003; Анкушева, Зайков, 2007). Кроме того, ожелезнение вулканитов, подстилающих джаспериты, отмечалось К. П. Сопиной в 1945 г. на месторождении Кызыл-Таш. Гематитизация и окварцевание вулканомиктовых песчаников широко проявлены в подрудных горизонтах Биккуловского месторождения. Как подводящие каналы интерпретируются и зоны пиритизации среди базальтов, залегающих ниже «брекчевидных яшм» на марганцевом месторождении Хоскинс в Австралии (Ashley, 1989). Известны и другие примеры. Но даже в случаях, когда гидротермальные изменения подстилающих пород выражены слабо, можно предполагать, что часто картируемые в основании джасперитовых тел тектонические нарушения, скорее всего, наследуют существовавшую ранее зону трещиноватости подводящего канала.

6. Джаспериты имеют однообразный железокремнистый состав с очень низкими концентрациями элементов-индикаторов литогенного вещества (алюминия, титана и др.).

7. Структуры и текстуры джасперитов свойственны продуктам коагуляции и литификации тонкодисперсного сильно обводненного вещества (геля). В джасперитах ясно прослеживается ряд последовательной раскристаллизации железокремнистого материала от скрытокристаллических, близких к аморфным бурых глобулей, до хорошо сформированных гематит-кварцевых агрегатов кокардовой, сферолитовой или мозаичной структуры.

8. По условиям локализации и составу джаспериты сопоставимы с приустьевыми отложениями низкотемпературных гидротермальных источников современного океана. В настоящее время установлено, что железокремнистые постройки холмообразной или другой формы широко развиты во многих тектонически активных морских бассейнах (Горшков и др., 1992; Лисицын, 1993; Богданов, 1997; Богданов и др., 2006; Herzig e. a., 1988; Bogdanov e. a., 1997; Hein e. a., 1999; Grenne, Slack, 2003; Hein e. a., 2008, и др.). В некоторых случаях на них установлена гидротермальная деятельность, фиксируемая по истечению низкотемпературных (примерно 30 °С) растворов и химическим аномалиям в придонном слое воды. Так же, как и для джасперитов, для современных осадков типичны хлопьевидные, комковатые, сферолитовые и подобные им структуры.

9. В кровле джасперитовых построек найдены реликты пригидротермальной макрофауны. Лучше всего реликты фауны сохранились на Южно-Файзулинском марганцевом месторождении (Жуков и др., 1998; Жуков, Леонова, 1999). Органические остатки обнаружены здесь на небольшом участке в кровле джасперитовой линзы. Они представлены в основном полыми слепками раковин криноидей, брахиопод, гастропод, ругоз, табулят, ортоцератид и др. Доказательством пригидротермальной природы бентосной фауны служат: положение «in situ», поразительное обилие форм при бедном видовом наборе, развитие вокруг раковин гематит-кварцевых корок колломорфной и сферолитовой структур, являющихся характерным признаком придонного бактериального обрастания организмов. Такие же, но худшей сохранности, реликты фауны недавно найдены и на Уразовском месторождении.

В настоящее время доказано, что вблизи подводных гидротермальных источников геохимическая обстановка чрезвычайно благоприятствует развитию своеобразного биологического сообщества (Биология гидротермальных систем, 2002, и др.). Иногда пригидротермальные микро- и макроформы жизни сохраняются в ископаемом состоянии, фиксируя места разгрузки на дне палеобассейна древних рудоносных источников (Масленников, 1999, и др.).

В рамках гидротермально-осадочной модели вполне естественным выглядит и наличие в подошве некоторых джасперитовых залежей переходной зоны с включениями подстилающей вулканокластике: первые порции железокремнистого материала перекрывали рыхлые породы «фундамента» и частично смешивались с ними, а более молодые осадки состояли уже исключительно из гидротермальных компонентов. В процессе седиментации и, что более вероятно, при дальнейших диа- и катагенезе вулканиты из переходной зоны могли реагировать с железокремнистым веществом и частично замещаться им. Однако, судя по многочисленным наблюдениям, приводимым как сторонниками, так и противниками гидротермально-осадочной модели, перемещение элементов (Al, Ti, Fe, Si и др.) в ходе этого взаимодействия ограничивалось первыми миллиметрами. До настоящего времени нет убедительных петрографических или геохимических фактов, доказывающих более масштабную миграцию вещества, как предполагается авторами гальмиролитической гипотезы. Есть лишь множество свидетельств локального перераспределения компонентов поровыми растворами без выноса их за пределы переходной зоны.

Таким образом, по условиям залегания, особенностям состава, структур и текстур джаспериты сопоставимы с современными отложениями низкотемпературных гидротермальных источников.

Джаспериты следует рассматривать как древние аналоги таких отложений. Интересно, что дискуссия о происхождении джасперитов является специфической чертой российской науки, зарубежные исследователи однозначно относят эти породы к гидротермально-осадочным образованиям (Creagar e. a., 1982; Ashley, 1989; Gutzmer e. a., 2001; Grenne, Slack, 2003, и др.).

Помимо типичных и широко распространенных гематит-кварцевых джасперитов, в природе встречается также и их андрадитсодержащая разновидность. По своей структуре и текстуре она полностью идентична обычным (безгранатовым) джасперитам, но отличается от них присутствием микрозернистого андрадита. Количество последнего очень непостоянно и варьирует от 1–3 до 20–30 об. %. Обогащенные гранатом участки легко узнаются в образце по своеобразной светло-желтой окраске, распределение которой очень эффектно подчеркивает колломорфное и/или брекчиевидное строение джасперита. Основной объем породы сложен изометричными, часто концентрически-зональными глобулями, состоящими из мельчайших плохо ограненных зерен граната и кварца, а связующая их масса представлена мозаичным агрегатом кварца с редкими включениями (около 0.1 мм) идиоморфных кристаллов андрадита (фото 1, з). Судя по структурным признакам образование андрадита происходило уже на самых ранних этапах литификации осадка или даже еще в неконсолидированных отложениях. Кроме того, в джасперитах иногда наблюдаются штокверкообразные системы тонких трещин, залеченных скоплениями зерен граната. Как правило, мощность андрадитовых прожилков не превышает 1–2 мм и лишь в редких случаях достигает 5–7 мм. На месторождении Кызыл-Таш в осевых частях относительно крупных жилков обнаружены таблитчатые кристаллы родонита.

Для химического состава андрадитовых джасперитов (табл. 1), помимо высокого содержания кремния и железа, характерны повышенные концентрации кальция (до 9.5 масс. % CaO), а также марганца (до 3.5 масс. % $MnO^{общ}$). Количество других компонентов обычно не превышает доли процентов. По соотношению индикаторных элементов ($[Fe+Mn]/Ti = 990–1970$, $Al/[Al+Fe+Mn] = 0.01–0.09$) андрадитсодержащие джаспериты, так же как и их безгранатовые аналоги, относятся к «рудноносным» отложениям.

На Южном Урале гематит-андрадит-кварцевые джаспериты известны на месторождениях Уразовском, Биккуловском, Кызыл-Таш, Средне-Файзулинском и др. Причем нигде эти породы не образуют самостоятельных залежей, а всегда слагают фрагменты более крупных тел безгранатовых джасперитов. Как правило, обогащенные андрадитом участки встречаются в апикальных частях джасперитовых построек, где они прослеживаются в виде неправильных по форме ареалов или ориентированных перпендикулярно поверхности кровли столбообразных зон. Их размер может достигать 30 м в поперечнике, но чаще не превышает 3–5 м; с вмещающими гематит-кварцевыми джасперитами такие зоны связаны постепенными переходами. По-видимому, ареалы распространения андрадита фиксируют пути просачивания кальцийсодержащих гидротермальных растворов сквозь железокремнистые отложения. Скорее всего, это были те же растворы, что сформировали и сами джасперитовые постройки.

На возможность низкотемпературного гидротермального образования андрадита в железокремнистых осадках ранее указывал Ю. Гютзмер с соавторами (Gutzmer e. a., 2001). Среди современных гидротермальных отложений гранат (без диагностики минерального вида) отмечался Г. Ю. Бутузовой (1998) в металлоносных осадках впадины Атлантис-II в Красном море.

Яшма – это сургучно-красная порода с хорошо выраженной тонко- или яснополосчатой текстурой и очень часто плитчатой отдельностью (Хворова, 1968; Логвиненко, 1974; Геологический словарь, 1978; Справочник по литологии, 1983; Систематика..., 1998, и др.). Значительно реже встречаются массивные яшмы. Основная масса породы сложена крипто-, микрозернистым гематит-кварцевым агрегатом, содержащим деформированные реликты раковин радиолярий (фото 1, д, е). Помимо кварца и гематита, в яшмах присутствует примесь андрадита, глинистых, марганцевых и других минералов, точная диагностика которых затруднена из-за чрезвычайно мелких размеров их частиц. В химическом составе яшм (табл. 2) резко преобладает кремний (84.8–94.9 масс. % SiO_2), содержания железа в среднем ниже, чем в джасперитах (1.2–5.2 масс. % $Fe_2O_3^{общ}$), а алюминия заметно выше (1.0–6.2 масс. % Al_2O_3). По величине титанового и алюминиевого модулей ($[Fe+Mn]/Ti = 68–770$, $Al/[Al+Fe+Mn] = 0.23–0.72$) яшмы сопоставимы с современными металлоносными осадками, формирующимися на удалении от гидротермальных источников и аккумулирующих в своем составе и литогенное, и гидротермальное вещество. Однако по сравнению с металлоносными осадками в яшмах обычно более низкие содержания железа.

Строение и состав яшм свидетельствуют об их формировании за счет накопления как гидротермальных, так и «фоновых» литогенных и биогенных компонентов. При этом в область седиментации железокремнистое вещество могло поступать как минимум двумя способами. Во-первых, за счет придонного размыва и переотложения низкотемпературных гидротермальных построек (протоджасперитовых холмов). Во-вторых, путем медленной седиментации той части гидротермального материала,

Таблица 2

Типичный химический состав (масс. %) яшм, кремнистых пелитолитов и алевролитов

Компоненты	Яшмы									Пелитолиты			Алевролиты			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
SiO ₂	93.40	89.60	92.30	91.70	90.40	94.90	84.80	90.70	85.10	93.30	91.10	90.10	87.80	85.00	78.00	76.50
TiO ₂	<0.01	0.07	0.02	0.02	0.01	0.04	0.14	<0.01	0.03	0.07	0.10	0.12	0.05	0.20	0.21	0.25
Al ₂ O ₃	1.20	2.50	1.70	1.40	1.00	0.68	6.20	1.20	3.00	1.20	2.00	3.04	3.40	6.30	11.20	11.20
Fe ₂ O ₃ ^{общ}	2.80	4.40	3.10	3.70	2.80	2.97	3.20	1.20	5.20	3.90	4.80	2.68	3.30	2.90	3.50	4.40
MnO ^{общ}	0.68	0.44	0.13	0.55	1.80	0.26	0.56	4.40	1.90	0.38	0.33	1.14	1.90	0.59	0.27	0.25
MgO	0.84	0.66	0.49	0.71	1.50	0.11	0.79	0.12	2.00	0.18	0.90	0.08	0.70	0.53	0.73	0.95
CaO	0.10	0.82	0.09	0.73	0.96	0.04	0.27	0.94	1.00	<0.01	<0.01	0.02	0.51	0.57	3.00	2.30
Na ₂ O	<0.20	0.28	0.20	0.34	0.44	<0.05	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.05	0.20	0.20	1.40	1.30
K ₂ O	<0.01	0.23	0.04	0.47	0.23	0.24	1.40	0.07	0.02	0.21	0.02	0.67	0.50	0.90	1.00	0.93
P ₂ O ₅	<0.05	0.21	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	0.07	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
П.п.п.	0.81	0.73	1.80	0.39	0.52	0.73	2.70	1.60	1.40	0.76	0.97	1.94	1.80	3.00	0.56	2.00
Сумма	99.83	99.94	99.87	100.01	99.66	99.97	100.06	100.23	99.72	100.00	100.22	99.79	100.16	100.19	99.87	100.08
Литохимические модули																
(Fe+Mn)/Ti	446	68	135	180	604	82	27	771	230	60	50	33	114	18	19	19
(Al+Ti)·10 ²	2.36	2.05	3.36	2.78	1.97	1.38	12.34	2.36	5.93	2.44	4.05	6.11	6.73	12.60	22.22	22.27
(Fe+Mn)·10 ²	4.46	6.12	4.06	5.40	6.04	4.08	4.79	7.71	9.19	5.42	6.46	4.96	6.81	4.42	4.86	5.85
Al/(Al+Fe+Mn)	0.35	0.44	0.45	0.34	0.25	0.25	0.72	0.23	0.39	0.30	0.38	0.54	0.49	0.74	0.82	0.79
Mn/Fe	0.27	0.11	0.05	0.17	0.73	0.10	0.20	4.13	0.41	0.11	0.08	0.48	0.65	0.22	0.11	0.06

Примечание. Анализы выполнены в лаборатории химического и спектрального анализа ВСЕГЕИ рентгенофлуоресцентным методом на спектрометре СРМ-25 (аналитики В. В. Петров и Б. А. Цимошенко). *Разновидности пород*: 1–7 и 10–16 – силициты бугульгырского горизонта: 1 – темно-малиновая массивная яшма, непосредственно перекрывающая джаспериты (обр. Фз-48-99); 2–6 – сургучно-красные тонкополосчатые яшмы, слагающие основной объем силицитового горизонта (2 – обр. Фз-5-97, 3 – обр. Фз-6-97, 4 – обр. Фз-30-99, 5 – обр. Фз-31-99, 6 – обр. Га-1-2002); 7 – сургучно-красная тонкополосчатая яшма из зоны выклинивания силицитовой пачки (небольшой прослой в кремнистых алевролитах, обр. Фз-49-99); 10 – пелитолит с ритмичным чередованием красных и зеленых слоев (порода, переходная между яшмами и пелитолитами, обр. Фз-206-2); 11 – темно-зеленый пелитолит (обр. Фз-205-02); 12 – серый пелитолит (обр. Га-3-2002); 13 и 14 – серые тонкополосчатые кремнистые алевролиты, слагающие рудоносный горизонт (13 – обр. Фз-47а-99, 14 – обр. Фз-47б-99); 15 и 16 – серые тонкополосчатые кремнистые алевролиты, замыкающие силицитовую пачку (15 – обр. Фз-7-97, 16 – обр. Фз-8-97); 8 и 9 – яшмы, локализованные на флангах крупной джасперитовой постройки: 8 – серо-розовая яснополосчатая яшма, перекрывающая рудный пласт (обр. КТ-32/2), 9 – сургучная микрополосчатая яшма, завершающая разрез силицитового холма (обр. КТ-125). *Месторождения*: 1, 7, 13–16 – Южно-Файзулинское, 2 и 3 – Средне-Файзулинское, 4, 5, 10 и 11 – Северо-Файзулинское, 6 и 12 – Габдимовское, 8 и 9 – Кызыл-Таш. При расчетах литохимических модулей содержания элементов в массовых процентах были переведены в атомные количества; минимальное содержание TiO₂ принималось за 0.01 масс. %.

которая изначально не осаждалась вблизи устья источника, а была рассеяна в водной толще. Последний вариант, по мнению многих исследователей (Хворова, 1968; Кэрри, Сигурдссон, 1987; Зайкова, 1991; Зайков и др., 2001; Мизенс, 2003, и др.), реализуется в спокойной гидродинамической обстановке и на больших глубинах, превышающих уровень карбонатной компенсации, на значительном удалении от прибрежной зоны, являющейся поставщиком грубообломочного материала.

В случае обогащения тонкими или крупными обломками вулканитов яшмы постепенно переходят в **кремнистые** или **железкремнистые туффиты** (яшмо-туффиты).

Кремнистые пелитолиты отличаются от яшм по своей окраске. Пелитолиты обладают темно- или светло-зеленым, светло-желтым, зеленовато- или лилово-серым цветом. Окраска пород обусловлена формой нахождения в них железа. Если в яшмах этот элемент концентрируется в трехвалентном состоянии преимущественно в виде гематита, то в пелитолитах представлен ионом Fe²⁺, главным носителем которого являются силикаты (шамозит, бертьерин и др.). Очевидно, что по сравнению с яшмами образование кремнистых пелитолитов происходило в более восстановительной среде, созданной, скорее всего, в ходе разложения захороненного в осадке биогенного вещества. С увеличением размеров зерен минералов и количества обломочной составляющей пелитолиты переходят в **кремнистые алевролиты**. Химический состав кремнистых алевролитов по соотношению индикаторных элементов (Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg) отвечает «нормальным» осадочным породам, практически не содержащим примеси гидротермального материала.

Все виды силицитов нередко слагают единые линзовидные и пластообразные залежи. Наиболее крупные из них в Западно-Магнитогорском поясе представлены бугульгырским кремнистым горизонтом, являющимся стратиграфической единицей регионального уровня. Литология бугульгырского горизонта изучена достаточно детально (Гаврилов, 1972; Зайков и др., 1994; Брусницын, Жуков, 2005, и др.). В его строении устанавливается вертикальная и латеральная зональность, отражающая различные механизмы седиментации кремнистого вещества. В основании разреза располагается цепочка небольших (мощностью 2–4 м) линзовидных тел брекчиевидных джасперитов. В их кровле развивается маломощный (около 50 см) прерывистый горизонт джасперитов массивного или глобулярного

строения. Выше залегают яшмы, слагающие основной объем кремнистой толщи. Мощность яшм в среднем составляет 20–30 м, но иногда достигает 50 м. Отмечаемые в ряде случаев раздувы яшмовой пачки до 150 м, скорее всего, вызваны складчатыми деформациями. Внутренняя структура яшмовой толщи довольно монотонна, но иногда ее однородность нарушают прослои (мощностью до 2–3 м), обогащенные тонким вулканомиктовым материалом (железосиликатных туффитов), а также слои и линзы кремнистых пелитолитов, алевролитов и песчаников. На участках выклинивания силикатной пачки красные яшмы по разрезу и по латерали постепенно сменяются кремнистыми алевролитами.

В целом переход от джасперитов к яшмам и затем алевролитам свидетельствует о снижении гидротермальной активности и увеличении доли литогенного и биогенного вещества в составе кремнистых отложений. Смена джасперитов яшмами фиксирует также уменьшение скорости накопления осадка. Последовательный ряд джаспериты → яшмы → алевролиты формируется либо по мере удаления от гидротермального источника, либо при постепенном затухании гидротермальной деятельности. Стратиформные тела марганцевых пород локализируются в разных частях этого ряда. Соответственно продуктивные залежи отличаются по строению, составу и условиям седиментации.

Типизация продуктивных отложений

Различные типы строения марганцевоносных пачек рассмотрены в работах Н. П. Хераскова (1951) и А. А. Гаврилова (1972). Позднее данные этих авторов были дополнены и уточнены. В настоящее время месторождения марганцевых пород подразделяются на два взаимосвязанных типа (табл. 3), которые интерпретируются как проксимальные залежи, сформировавшиеся на участках просачивания на поверхность морского дна гидротермальных растворов, и дистальные залежи, образовавшиеся на удалении от устья гидротермальных источников (Жуков, 2000, 2005; Брусницын, 2002; Брусницын, Жуков, 2010; Brusnitsyn, Zhukov, 2012).

Залежи 1-го типа локализованы на разных стратиграфических уровнях (D_{2ef} , D_{2zv} – D_{3fr_1}) и среди пород разнообразного литологического состава (силициты, вулканомиктовые песчаники, туффиты и т. п.). Но всех их объединяет несколько признаков. Прежде всего это тесная ассоциация марганцевых пород с джасперитами. На всех месторождениях железосиликатные и марганцевые отложения формируют единые залежи различной морфологии, в строении которых четко устанавливается вертикальная и/или латеральная зональность: железосиликатные породы (джаспериты) слагают основание (ядро) продуктивных пачек, а марганцевые – локализируются на их периферии. Изменение состава залежей происходит на коротком расстоянии и нередко сопровождается развитием промежуточной зоны переслаивания железосиликатных и марганцевых отложений. Кроме того, обогащенные железом (гематитом) пропластки часто присутствуют и внутри самих тел марганцевых пород. Внутреннее строение пластов и линз марганцевоносных отложений, как правило, очень неоднородное, даже на расстоянии первых сантиметров здесь может происходить смена химического состава пород и соответственно слагающих их минеральных ассоциаций. Однако, несмотря на это, в пределах отдельных пластов и линз все же прослеживаются элементы центробежной зональности, выраженные в том, что примыкающие к джасперитам участки максимально разнообразны по своей минералогии, а залегающие на удалении более монотонны. Марганцевые породы представлены оксидно-карбонатно-силикатным типом.

Существует три варианта строения подобных объектов.

Подтип 1а (месторождения Кызыл-Таш, Казган-Таш, Янзигитовское, Уразовское). Джаспериты формируют крупную холмообразную постройку с плоской подошвой и выпуклой кровлей размерами до 50 м по мощности и до 450 м по простиранию. Марганцевые породы локализируются в кровле джасперитовых холмов, где слагают одно или несколько линзовидных тел с максимальной мощностью до 2 м при протяженности до 35 м.

Подтип 1б. Джаспериты слагают маломощные (3–10 м), но протяженные (до 700 м) линзовидные тела, осложненные множеством пережимов и раздувов. Пласты марганцевых пород либо полностью залегают на джасперитах (месторождения Кожаевское и Средне-Файзулинское), либо только одним флангом перекрывают джаспериты, а после их выклинивания продолжают далее среди яшм и кремнистых алевролитов (месторождение Южно-Файзулинское).

Подтип 1в (месторождения Биккуловское, Ниязгуловское-1). Джаспериты образуют мелкие (мощностью 2–3 м, протяженностью около 10 м) выпукло-линзовидные тела; пласты марганцевых пород частично перекрывают джаспериты, но в основном своем объеме залегают на одном с джасперитами стратиграфическом уровне среди вулканомиктовых отложений.

Залежи 2-го типа (месторождения Аюсазовское, Габдимовское, Кусимовское, Ниязгуловское-2, Рахметовское, Северо-Файзулинское и др.) достаточно многочисленны, но при этом чрезвычайно разнообразны и просты по своему строению. Джаспериты на месторождениях либо не обнаружены, либо

Характеристика залежей марганцевых пород Южного Урала

Характеристика	Залежи	
	Тип 1 (проксимальные отложения)	Тип 2 (дистальные отложения)
Вмещающие породы (возраст)	Вулканомиктовые (D_2ef , $D_2zv-D_3fr_1$) и кремнистые (D_2ef) отложения	Кремнистые отложения (D_2ef)
Взаимоотношение марганцевых пород с джасперитами	Породы локализованы непосредственно на флангах джасперитовых тел и образуют с ними единые залежи	Породы расположены в стратиграфическом и/или латеральном отрыве от джасперитов
Вертикальная и латеральная зональность продуктивных залежей	Выражена ясно: а) джаспериты → Mn-породы, б) джаспериты → яшмы + Mn-породы → алевролиты + Mn-породы, в) джаспериты → Fe-туффиты + Mn-породы	Выражена слабо или отсутствует
Морфология и размеры тел марганцевых пород	Одно или несколько массивных линзовидных или пластообразных тел протяженностью до 250 м при мощности до 3 м	Один или несколько продуктивных горизонтов, представленных пачками ритмичного переслаивания рудных слоев с яшмами. Протяженность горизонтов до 500 м при мощности 0,5–1 м
Внутреннее строение залежей марганцевых пород	Очень неоднородное линзовидно-полосчатое, латерально-зональное	Однородное ритмично-полосчатое
Главные химические компоненты марганцевых пород	Mn, Si, Fe, Ca, CO_2 , H_2O	Mn, Si
Минеральный тип марганцевых пород*	Оксидно-карбонатно-силикатный	Оксидно-силикатный
Главные минералы марганцевых пород*	Родохрозит, кальцит, тефроит, андрадит, родонит, пироксмангит, карнопилит, кварц, гематит, гаусманнит	Браунит, гематит, кварц
Текстуры и структуры марганцевых пород	Линзовидные, полосчатые, прожилково-сетчатые, микрозернистые, пелитовые, колломорфные, сферолитовые, спутанно-волокнистые, реликтово-органогенные, мозаичные гранобластовые	Полосчатые, микрозернистые, реликтово-органогенные
Наличие морской фауны в Mn-породах и силицитах	Макроформы в джасперитах, микроформы в яшмах, алевролитах и рудах	Микроформы в яшмах
Примеры месторождений	Биккуловское, Казган-Таш, Кожаевское, Кызал-Таш, Средне- и Южно-Файзулинское, Уразовское, Янзигитовское	Кусимовское, Северо-Файзулинское, Аюзовское, Габдимовское, Ниязуловское-2

* Без учета гипергенной минерализации.

залегают в значительном стратиграфическом отрыве (ниже по разрезу) от марганцевых пород. Рудоносными являются яшмы бугулыгырского горизонта (D_2ef). Марганцевоносные залежи, как правило, представляют собой маломощные (до 1,5 м), но протяженные (200–500 м) фрагменты монотонной яшмовой толщи, содержащие скопления тонких (до 1,5 см) прослоев и линзочек браунита. По строению полосчатые браунит-кварцевые руды полностью идентичны вмещающим их яшмам, с которыми они связаны постепенными переходами. Реже (Северо-Файзулинское месторождение) в яшмах наблюдаются пласты (мощностью около 1 м) массивных и тонкослоистых браунит-кварцевых пород. На всех месторождениях внутреннее строение продуктивных пачек весьма однородно, латеральная и/или вертикальная зональность со значительными колебаниями состава пород и резкой сменой минеральных ассоциаций для них не характерна. Марганцевые породы представлены оксидно-силикатным типом.

Ниже мы приводим характеристику наиболее типичных месторождений каждого из двух типов.

ОПИСАНИЕ ОПОРНЫХ ОБЪЕКТОВ

Тип 1: месторождения, ассоциирующие с джасперитами
(проксимальные отложения)

Подтип 1а: Холмообразные рудоносные постройки

Месторождение Кызыл-Таш является одним из лучших примеров крупных и хорошо обнаженных рудоносных построек холмообразной формы. Оно находится в 40 км к юго-западу от Магнитогорска, в 7 км севернее пос. Аскарво.

Основной объем работ по разведке месторождения был выполнен в 1930–1940-х годах группой геологов под руководством П. М. Постнова, В. Н. Разумовой и К. П. Сопиной. Результаты этих исследований, отчасти дополненные, приводятся в публикациях Д. Д. Топоркова и К. Е. Кожевникова (1938), А. Г. Бетехтина (1940) и А. А. Гаврилова (1972). В период с 1995 по 1999 г. проведено дополнительное исследование месторождения и дана современная интерпретация его геологического строения (Брусницын, Старикова, Жуков, 2000; Старикова и др., 2004).

Месторождение расположено на восточном фланге Ирландской палеостровной дуги (рис. 3). Рудомещающими являются вулканомиктовые отложения верхней толщи улугауской свиты. На участке месторождения они смяты в антиклинальную складку, шарнир которой погружается на юго-запад, а вдоль осевой плоскости проходит субвертикальный сброс, по которому западное крыло опущено на несколько десятков метров (рис. 4).

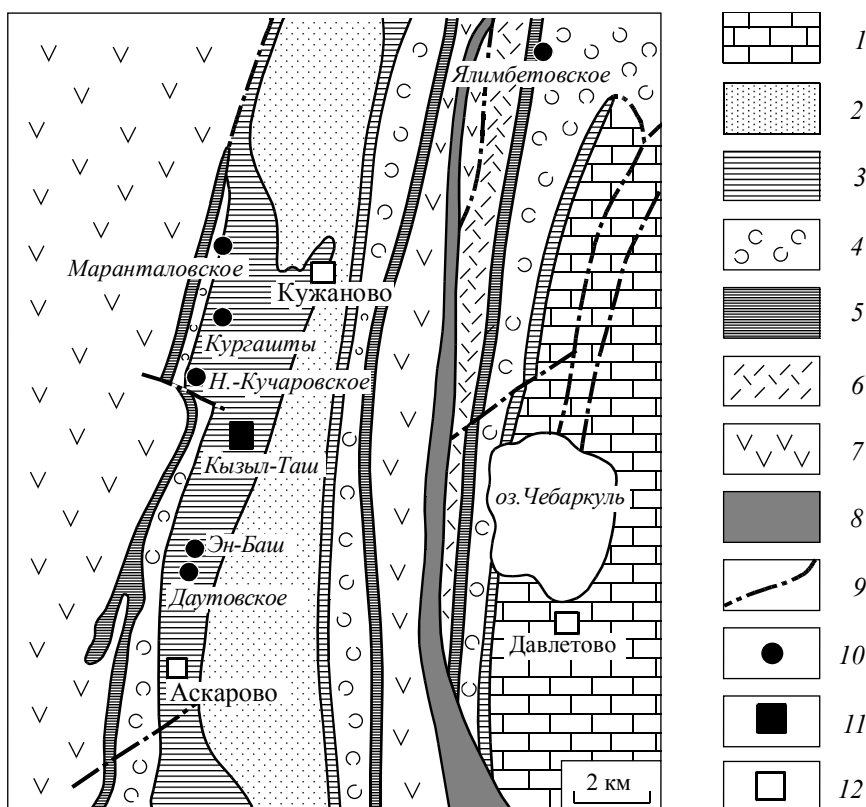


Рис. 3. Геологическая карта района месторождения Кызыл-Таш (по В. А. Маслову и др., 1993)

1–7 – стратифицированные отложения: 1 – каменноугольная и девонская системы: зилайская (D_3fm-C_1t), березовская (C_1t) и кизильская (C_1v) свиты: известняки, алевролиты, песчаники, конгломераты, глинистые сланцы; 2–7 – девонская система: 2 – колтубанская свита (D_3fm): вулканомиктовые конгломераты, брекчии, песчаники, алевролиты, глинисто-кремнистые сланцы; 3 – мукасовская толща (D_3ft): кремнистые сланцы, аргиллиты, вулканомиктовые песчаники; 4 – улугауская свита ($D_2zv-D_3ft_1$): вулканомиктовые песчаники, глинисто-кремнистые сланцы, кремнистые алевролиты, туффиты кислого и среднего состава, кремни, рифогенные известняки; 5 – бугулыгырский и ярлыкаповский горизонты (D_2ef): яшмы, алевролиты, микрозернистые песчаники; 6 – карамалыташская свита (D_2ef): базальты, риолиты, андезит-дациты и их туфы, прослойки яшмы; 7 – ирландская свита (D_1em-D_2ef): порфириды базальтового, андезит-базальтового состава, их лавобрекчии, туфы и прослойки кремнистых сланцев; 8 – серпентиниты; 9 – крупные разломы; 10 – месторождения и проявления марганцевых руд; 11 – участок месторождения Кызыл-Таш; 12 – поселки.

Рудоносная залежь обнажена в восточном крыле складки. По морфологии залежь представляет собой падающий на восток фрагмент пологого холмообразного тела с максимальной мощностью до 50 м и протяженностью около 350 м (рис. 5). Подошва холма срезана линией сброса, а кровля хорошо сохранена. Ее поверхность имеет волнистый рельеф с двумя хорошо выраженными вершинами в центральной части месторождения, разделенными неглубокой впадиной. Западный фрагмент холма на дневную поверхность не выходит.

Основной объем рудоносной постройки сложен «классическими» гематит-кварцевыми джасперитами. В центральной и южной частях постройки, в ее апикальных зонах местами развиваются небольшие (около 1 м в поперечнике) ареалы гематит-андрадит-кварцевых джасперитов. На флангах

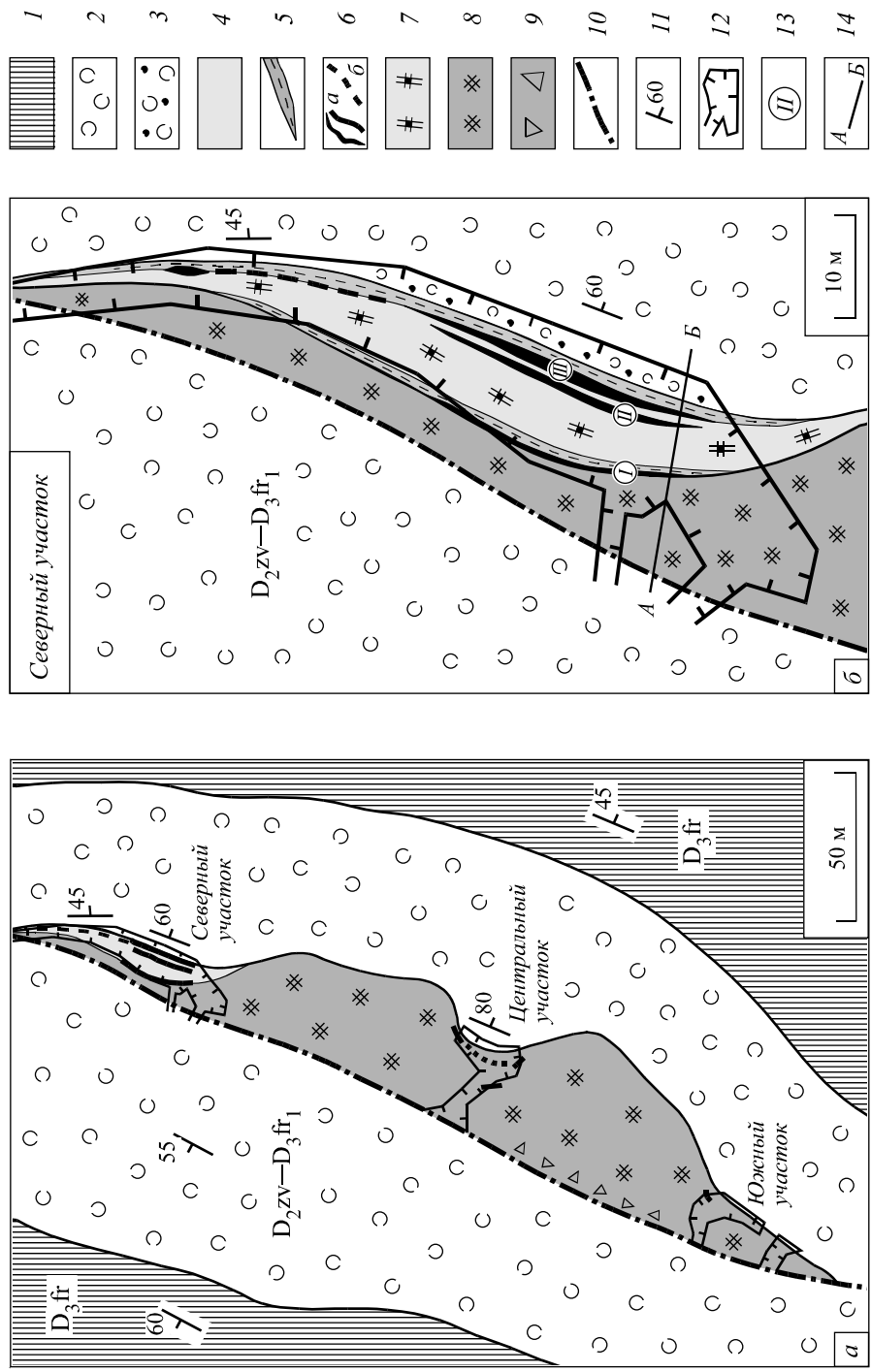


Рис. 4. Схемы геологического строения месторождения Кызыл-Таш (а) по материалам К. П. Сопиной, 1945 г., с исправлениями и дополнениями) и его северного участка (б)

1 – мукасовская толща (D₃fr); 2 – вулканомиктовые песчаники; 2–9 – улугтауская свита, верхняя толща (D₃fr); 2 – вулканомиктовые песчаники, алевролиты, кремни; 3 – те же породы с включениями обломков джасперитов и яшм; 4 – толща массивных джасперитов и яшм нерасчлененная; 5 – яшмы; 6 – линзы марганцевых пород; а – наблюдаемые, б – предполагаемые; 7–9 – джаспериты; 7 – массивные или микрополосчатые, 8 – микро- и макрореквивидные, 9 – с грубопятнистой текстурой; 10 – линия субвертикального оброса; 11 – элементы залегания; 12 – контуры карьеров; 13 – номера рудных тел северного участка; 14 – линия разреза, представленного на рис. 6.

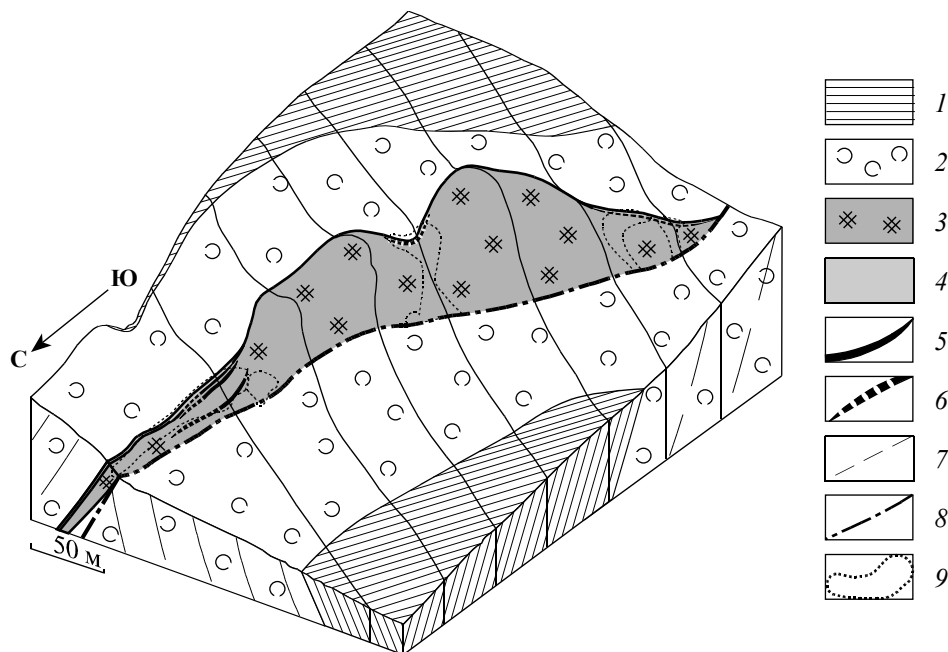


Рис. 5. Блок-диаграмма строения рудоносной постройки месторождения Кызыл-Таш (построена Е. В. Стариковой (2001) с использованием данных К. П. Сопиной (1945) по глубоким горным выработкам)
 1 – мукасовская толща (D₃fr): кремнистые сланцы, аргиллиты, вулканомиктовые песчаники; 2–6 – улутауская свита, верхняя толща (D₃fr): 2 – вулканомиктовые песчаники, алевролиты, кремни; 3 – джаспериты; 4 – яшмы; 5, 6 – линзы марганцевых пород: 5 – наблюдаемые, 6 – предполагаемые или выработанные; 7 – направление падения (напластования) пород; 8 – линия субвертикального сброса; 9 – контуры карьеров.

холма в его кровельной части залегают маломощные прослои яшм. Марганцевая минерализация также сосредоточена в кровле силицитовой постройки. Марганцевые породы слагают тела деформированной линзовидной формы, которые локализуются в депрессиях палеогидротермального холма – в перегибах рельефа южного и северного склонов, а также в его центральной части в прогибе между вершинами. В соответствии с этим на месторождении выделяются три участка – южный, центральный и северный, вскрытых небольшими карьерами.

На первых двух участках рудные тела практически полностью выработаны в 1940-х годах. Третий, северный, участок сохранен и доступен для изучения. Здесь вскрыты три субпараллельные линзы марганцевых пород, разделенные слоями массивных джасперитов и яшм (рис. 6). Первое (нижнее) рудное тело залегает на брекчиевидных джасперитах и перекрывается слоем (мощностью 0.5 м) сургучной яшмы. Выше располагается пачка (общая мощность 3.5–4.0 м) массивных джасперитов со слабо проявленной микрослоистостью. По строению и составу эти породы представляют собой переходную разновидность между «классическими» брекчиевидными джасперитами и типичными полосчатыми яшмами. Внутри пачки массивных джасперитов залегает вторая рудная залежь. Перекрывает пачку третья (самое верхнее) тело марганцевых руд. Завершают разрез рудоносной постройки два слоя яшм, каждый мощностью 0.5 м; нижний слой обладает отчетливой тонкоплитчатой отдельностью, верхний – более массивный. Размеры рудных тел небольшие. Первая линза марганцевых руд прослеживается по простиранию на 25 м при максимальной мощности 50 см. Видимые размеры второго и третьего рудных тел составляют 0.5–2 м по мощности и около 25 м по простиранию. Но с учетом наличия коренных выходов марганцевых пород в 30 м к северу от карьера общая протяженность рудных залежей должна достигать примерно 55–60 м.

В составе марганцевых пород месторождения установлено 23 минерала (табл. 4). К главным минералам относятся родонит, тефроит, кариопилит, андрадит, родохрозит, кальцит, кварц и гематит. По набору главных минералов среди марганцевых пород выделяются несколько разновидностей: а) кариопилит-карбонат-тефроитовые; б) кариопилит-родонит-тефроитовые; в) кариопилитовые; г) родонит-гроссуляр-кариопилитовые; д) родонитовые; е) кальцит-родонит-кварцевые; ж) андрадит-родонитовые; з) родонит-гематит-андрадитовые; и) эпидот-родонитовые. Самыми распространенными на месторождении являются разновидности а, в, г, ж.

Основной объем (около 90%) сохранившихся реликтов рудных тел южного и центрального участков месторождения сложен кариопилит-карбонат-тефроитовой породой. На северном участке внутрен-

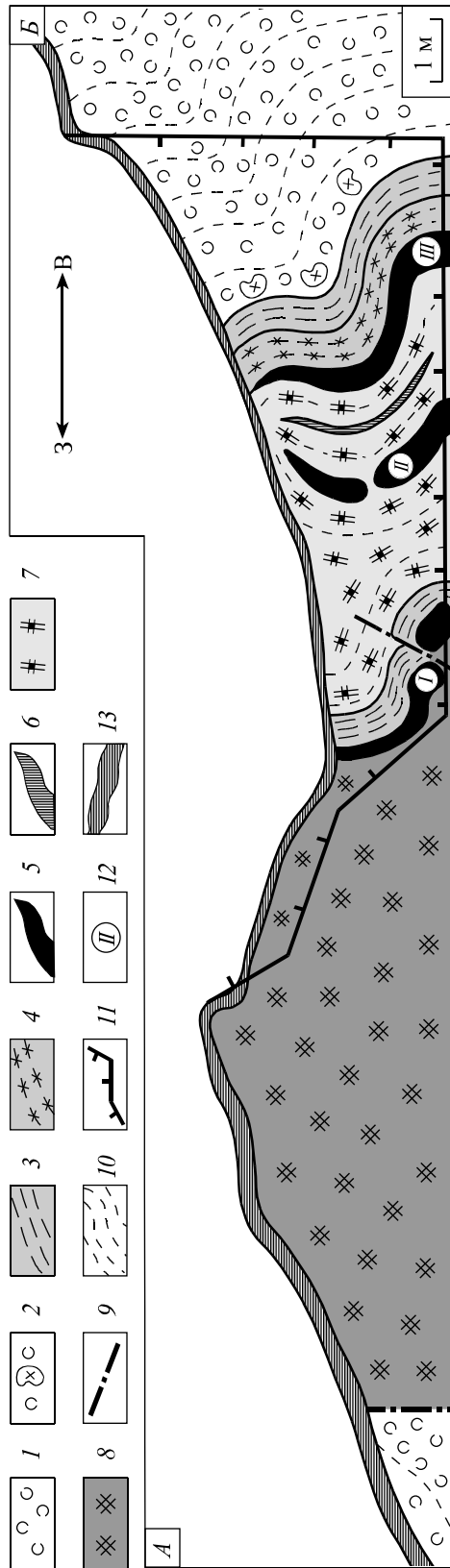


Рис. 6. Геологический разрез северного участка месторождения Кызыл-Таш

1-8 – удугтауская свита, верхняя толща: 1 – вулканомиктовые песчаники, алевролиты и кремни; 2 – те же породы с включениями обломков джасперитов и яшм; 3, 4 – яшмы; 3 – тонкослоистая сургулчкая, 4 – яснополосчатая серовато-розовая; 5 – марганцевые породы; 6 – гематитовая порода; 7, 8 – джаспериты; 7 – массивные, микрополосчатые, 8 – микробрекчиевидные; 9 – разломы; 10 – ориентировка слоистости пород; 11 – контур уступа карьера; 12 – номера рудных тел; 13 – дерн.

Распределение минералов по главным разновидностям марганцевых пород месторождения Кызыл-Таш

№	Минерал	Разновидности пород								
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>	<i>g</i>	<i>h</i>	<i>i</i>
1	Кварц					●	■	●		
2	Гематит	×			×		●	●	■	
3	Пирофанит		×	×						
4	Гаусманнит	●								
5	Магнетит	●								
6	Тефроит	■	■							
7	Анрадит*			●				■	■	
8	Спессартин				■					
9	Гроссуляр*		×		■					
10	Пьемонтит				×					
11	Эпидот*									■
12	Манганаксинит					●	●			
13	Родонит		■	●	■	■	■	■	■	■
14	Манганбабингтонит					×			×	
15	Кариопилит	■	■	■	■					×
16	Мусковит*						×			
17	Парсеттенсит			●	●	●	●			
18	Неотокит					×				
19	Кальцит*	●	●	●	×	●	■	●	●	×
20	Родохрозит	■		●						
21	Кутнагорит	■					●	●		
22	Барит	●								
23	Апатит			×						

Примечание. Минералы: ■ – главные (> 5 об.%), ● – второстепенные (1–5 об.%), × – акцессорные (< 1 об. %) (то же для табл. 5–9, 13); звездочкой отмечены минеральные виды, представленные марганцевыми разновидностями; буквами *a–i* – разновидности пород: *a* – кариопилит-карбонат-тефроитовая, *b* – кариопилит-родонит-тефроитовая, *c* – кариопилитовая, *d* – родонит-гроссуляр-кариопилитовая, *e* – родонитовая, *f* – кальцит-родонит-кварцевая, *g* – анрадит-родонитовая, *h* – родонит-гематит-анрадитовая, *i* – эпидот-родонитовая.

нее строение рудных тел изучено более детально. Первая рудная линза практически целиком образована кариопилит-карбонат-тефроитовой и кариопилитовой породами. Во второй и третьей линзах установлено послойное залегание различных минеральных агрегатов, в распределении которых прослеживаются элементы латеральной зональности (рис. 7). Главная ее тенденция заключается в снижении в направлении от центра палеогидротермального холма к его периферии содержания марганца и увеличении кремнезема. За счет этого кариопилит-карбонат-тефроитовые породы сменяются родонитовыми, а затем и кальцит-родонит-кварцевыми. В полном виде эта последовательность выявлена в третьем (верхнем) рудном теле. Кроме того, снизу вверх по разрезу в составе марганцевых пород заметно уменьшается концентрация железа и, следовательно, доля гематит- и анрадитсодержащих пород. Одновременно в этом же направлении растет концентрация элементов-индикаторов литогенного вещества (Al, Ti и др.). В результате в составе третьего рудного тела образуются породы с эпидотом, гроссуляром, манганаксинитом и т. п.

Таким образом, в строении рудоносной постройки резко преобладают джаспериты, а марганцевые породы слагают лишь незначительную ее часть. Вертикальная и латеральная зональность постройки хорошо выражена в локализации марганцевых пород во внешних зонах джасперитовой линзы. Там же, на флагах месторождения, появляются слои яшм, формирующиеся, скорее всего, за счет размыва гидротермального холма и частичного перемешивания железокремнистого материала с фоновым литогенным и биогенным веществом. На более тонком уровне зональность палеогидротермальных отложений проявлена в минеральном составе марганцевых пород северного участка месторождения. Распределение минералов в пределах рудных тел здесь отчетливо контролируется центробежным снижением в породах доли марганца и железа, а также нарастанием кремния и алюминия.

Месторождение Казган-Таш находится в 40 км к западу от г. Магнитогорск, в 4 км севернее пос. Кусимовский Рудник. Месторождение разведывалось М. П. Постновым в 1934 г. и М. Г. Мар-

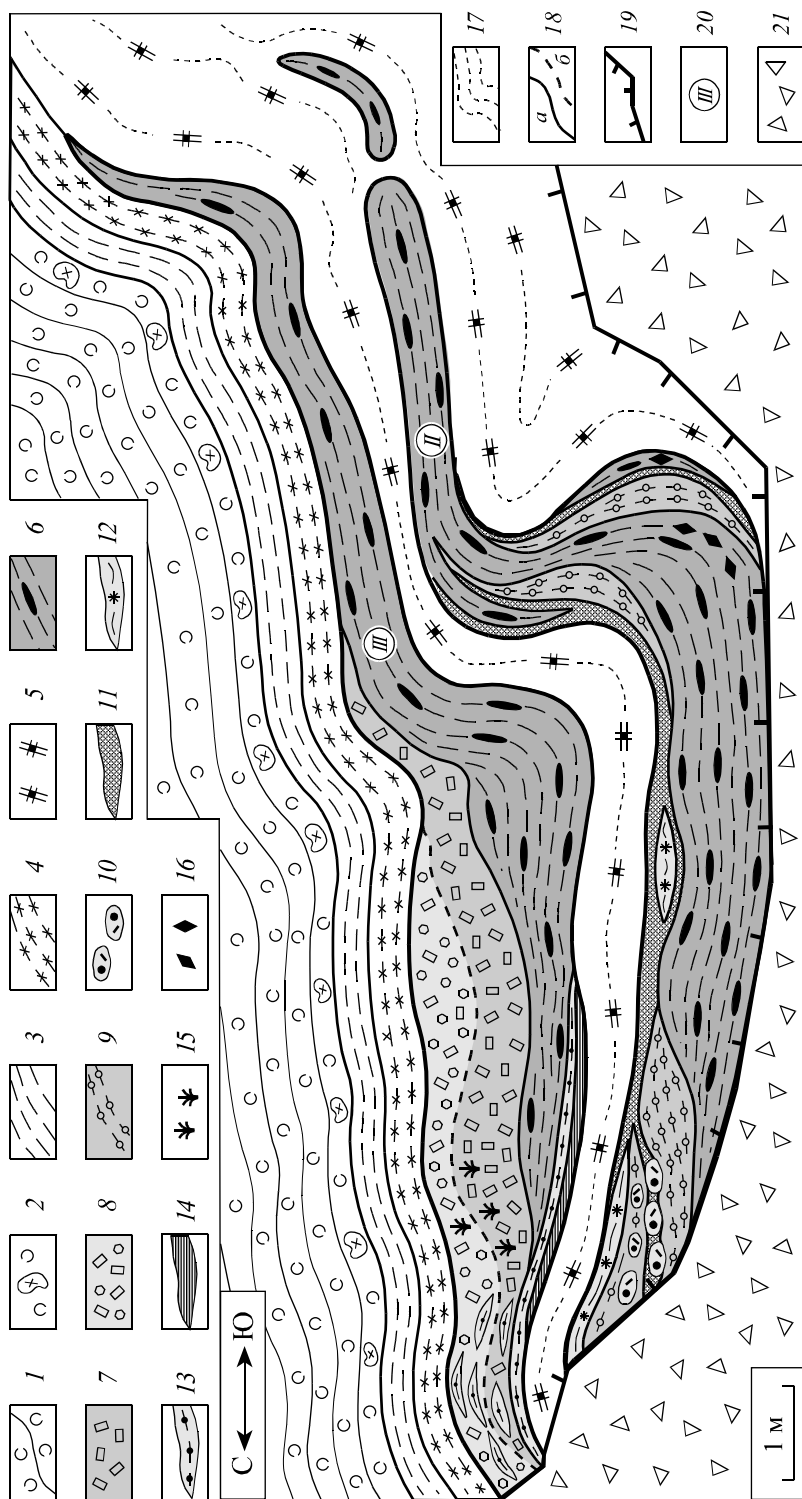


Рис. 7. Схема внутреннего строения второго и третьего рудных тел северного участка месторождения Кызыл-Таш
 1 – вулканомиктовые песчаники, алеуриты и глины; 2 – те же породы с включениями обломков джасперитов и яшм; 3, 4 – яшмы; 3 – тонкослоистая сугручная, 4 – яснополосчатая серовато-розовая; 5 – микрополосчатые джаспериты; 6–14 – окисно-карбонатно-силикатные марганцевые породы: 6 – карбонат-лит-карбонат-тефроитовые, 7 – родонитовые, 8 – кальцит-родонит-кварцевые, 9 – андрадит-родонитовые, 10, 11 – родонит-гематит-андрадитовые (10 – выделения в виде «конкреций», 11 – выделения в виде прослоев и линз), 12 – карбонитовые, 13 – родонит-гроссуляр-карбонитовые, 14 – эпидот-родонитовые; 15 – участки скопления мanganаканита; 16 – участки скопления магнетита; 17 – ориентировка микрослоистости джасперитов; 18 – границы минеральных агрегатов марганцевых руд: а – четкие, б – постепенные; 19 – контур уступа карьера; 20 – отвалы карьера. На схеме не показаны внешние минеральные агрегаты марганцевых пород.

киной в 1942 г. Полученные этими авторами сведения в краткой форме были опубликованы А. А. Гавриловым (1972) и Д. Н. Салиховым с соавторами (2002). В 2001 и 2002 г. месторождение изучалось А. И. Брусницыным, И. Г. Жуковым и О. С. Гридиной (Гридина и др., 2003).

Марганцевое оруденение приурочено к джасперитовой постройке, залегающей среди вулканомиктовых отложений верхней толщи улутауской свиты. Джаспериты формируют линзовидное, холмообразное тело с видимыми размерами не менее 200 м по простиранию и максимальной мощностью около 8 м. Руды локализованы в апикальной части джасперитовой линзы, где они заполняют серию неправильных по форме понижений («карманов») в рельефе кровли гематит-кварцевой залежи. Судя по сохранившимся фрагментам рудных тел, их размеры были около 5–8 м по простиранию при мощности примерно 50–70 см.

Марганцевые руды представляют собой интенсивно окисленные с поверхности и по сети трещин окисдно-карбонатно-силикатные породы массивной, неяснополосчатой, пятнистой или прожилково-сетчатой текстуры. В их составе установлено 23 минерала. Главными являются гематит, тефроит, андрадит, эпидот, родонит, кариопилит и кальцит, а наиболее характерными второстепенными – яacobсит, пироксмангит, шамозит и парсеттенсит. По распределению главных минералов среди марганцевых пород выделены пять разновидностей (табл. 5).

Таблица 5

Распределение минералов по главным разновидностям марганцевых пород месторождения Казган-Таш

№	Минерал	Разновидности пород				
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>
1	Пирит	×	×			
2	Халькопирит	×			×	
3	Кварц				×	×
4	Гематит	●	■	■	■	■
5	Яacobсит	●	●	×		×
6	Магнетит*	●				
7	Тефроит	■	■			
8	Андрадит*		■	●		
9	Гроссуляр*		■	●		
10	Эпидот*		●	●		■
11	Родонит	×	●	■	■	■
12	Пироксмангит	×	●	●		●
13	Кариопилит	●	●	■		
14	Тальк		×	×	×	×
15	Шамозит*			●		●
16	Широцулит (?)				×	
17	Парсеттенсит	●	●	●	●	●
18	Баннистерит (?)				×	
19	Кальцит*	■	■	●	●	●
20	Родохрозит	●	●			
21	Кутнагорит	×	×			
22	Барит		×			
23	Апатит	×	×	×		×

П р и м е ч а н и е. Знак вопроса означает, что диагностика минерала нуждается в уточнении. Буквами *a–e* отмечены разновидности пород: *a* – кальцит-тефроитовая, *b* – андрадит-гематит-кальцит-тефроитовая, *c* – кариопилит-гематит-родонитовая, *d* – гематит-родонитовая, *e* – эпидот-гематит-родонитовая.

Уразовское месторождение расположено в 20 км к юго-западу от г. Учалы, в 500 м севернее деревни Базаргулово. Его геологическое строение рассмотрено в работах Д. Д. Топоркова и К. Е. Кожевникова (1938), А. Г. Бетехтина (1940, 1946), А. А. Гаврилова (1972), Ю. А. Ходака (1973), О. С. Теленкова, В. В. Масленникова (1995), А. И. Брусницына с соавторами (1997) и некоторых других. Минералогия силикатных марганцевых пород изучена Т. А. Семковой и А. И. Брусницыным (Семкова, Брусницын, 1999; Семкова и др., 2001).

Своеобразие этого объекта заключается в наличии в верхней части разреза рудоносной залежи марганцевых пород, обогащенных вулканомиктовым материалом – пьомонтит-кварцевых алевролитов и кварц-пьомонтитовых туффитов.

Рудовмещающими являются вулканогенные породы карамалыташской свиты. На участке месторождения они представлены эффузивными и экструзивными риодацитами, риолитами и вулканомик-

товыми породами кислого состава. Продуктивная пачка имеет зональное строение (рис. 8). Ее основание слагают джаспериты, формирующие вытянутое в субмеридиональном направлении линзовидное тело с плоским основанием и видимыми размерами 350 м по простиранию, при мощности в центральной части более 12 м. Основной объем джасперитовой линзы сложен гематит-кварцевыми породами, но в апикальной части непосредственно под рудными залежами местами развиваются неясно очерченные ореолы (1–3 м в поперечнике) гематит-андрадит-кварцевых пород. На флангах месторождения одновременно с уменьшением мощности джасперитов в разрезе появляются небольшие (около 1 м мощностью) линзы сургучно-красных яшм.

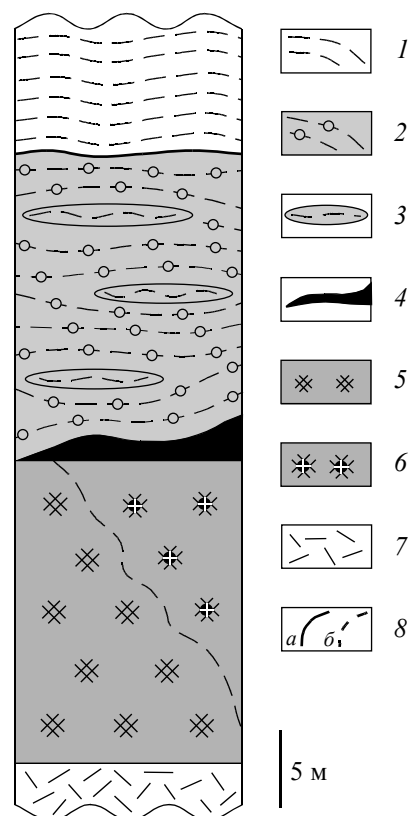


Рис. 8. Стратиграфическая колонка Уразовского месторождения
1–6 – карамалыташская свита (D_2ef): 1 – пачка ритмичного переслаивания яшм и алевритов; 2 – чередование пьезонит-кварцевых алевролитов и марганцовистых (кварц-пьемонитовых) туффитов; 3 – линзы яшм; 4 – марганцевые породы; 5, 6 – джаспериты: 5 – гематит-кварцевые, 6 – гематит-андрадит-кварцевые; 7 – порфириты риолитового состава; 8 – границы: *a* – четкие, *b* – постепенные.

Марганцевые породы залегают в кровле джасперитовой постройке, где слагают несколько сильно деформированных тектоническими подвижками линзовидных тел. По данным Д. Д. Топоркова и К. Е. Кожевникова (1938) общая протяженность рудных залежей составляла до 350 м, средняя мощность – 5 м. К настоящему времени рудные линзы в значительной степени выработаны, а сохранившиеся участки имеют видимые размеры около 25 м по протяженности при мощности от 0.3 до 1.5 м.

Выше располагается мощная (16 м) пачка переслаивания своеобразных пьезонит-кварцевых пород (алевролитов и марганцовистых туффитов) с кремнистыми алевролитами и яшмами. Марганцовистые туффиты имеют грубообломочную текстуру, в которой практически нацело замещенные пьезонитом и марганцевым эпидотом фрагменты вулкано- и литокластики скреплены мелкозернистым кварцевым агрегатом. При увеличении количества цемента порода постепенно переходит в пьезонит-кварцевые, а затем в кремнистые алевролиты. Вероятнее всего, поступление вулканокластики в марганцевые осадки (по сути, захоронение рудоносной постройке) началось еще при продолжающейся гидротермальной деятельности. Другой сценарий, когда обломочный материал перекрывал уже «отмершую» постройку, представляется нам менее правдоподобным. В этом варианте переходный слой вряд ли был бы такой большой мощности.

В центральной части месторождения пачка пьезонитсодержащих пород непосредственно перекрывает рудные залежи, а на их выклинивании залегают на джасперитовой линзе.

Завершается разрез флишoidalным горизонтом ритмичного чередования тонких (5–15 см) прослоев сургучных яшм и серых алевритов (видимая мощность горизонта 2.5–3 м).

Все породы месторождения имеют меридиональное простирание с падением на восток под углами 45–75°. Кроме того, строение рудоносной залежи осложняется наличием серии более мелких по масштабу субвертикальных разрывных нарушений меридиональной или северо-восточной ориентировки.

Марганцевые породы месторождения подразделяются на следующие типы: 1) интенсивно окисленные с поверхности оксидно-карбонатно-силикатные, слагающие собственно рудные тела; 2) кварц-пьемонтитовые алевролиты и туффиты, перекрывающие рудные линзы. Основная масса пород первого типа была отработана в период эксплуатации месторождения (в 1930–1940-х годах). Доступными для изучения сейчас остались только породы, слагающие фрагменты подошвы выработанных залежей. В их составе, помимо резко доминирующего родонита, установлены также андрадит, эпидот, кариопилит и некоторые другие минералы (табл. 6). Пачка кварц-пьемонтитовых пород, напротив, имеет хорошую сохранность, однако по набору минералов она значительно беднее. Кроме двух главных фаз, здесь в небольших количествах диагностированы титанит, эпидот, гематит и апатит.

Таблица 6

Распределение минералов по главным разновидностям марганцевых пород Уразовского месторождения

№	Минерал	Разновидности пород			
		Слагающие рудный пласт			Перекрывающие рудный пласт
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
1	Кварц	●	●	●	■
2	Гематит	●	●	●	●
3	Пирофанит		×	×	
4	Андрадит*	■			
5	Эпидот*		■	●	●
6	Пьемонтит			●	■
7	Титанит*				×
8	Манганаксинит	×			
9	Родонит	■	■	■	
10	Манганбабингтонит	×	×		
11	Манганотремолит		×		
12	Кариопилит	●	●	■	
13	Парсетгенсит			●	
14	Кальцит*	●	●	■	
15	Барит			×	
16	Апатит		×		×

Примечание. Буквами *a–d* отмечены разновидности пород: *a* – андрадит-родонитовая, *b* – эпидот-родонитовая, *c* – кальцит-кариопилит-родонитовая, *d* – кварц-пьемонтитовая (марганцовистые алевролиты и туффиты).

Подтип 1б: Пластообразные рудоносные залежи в силицитах

Кожяевское месторождение расположено в 35 км к северу от г. Учалы, на северной окраине пос. Комсомольский.

Месторождение было открыто в 80-х годах XIX в. и первые 50 лет эпизодически разрабатывалось для нужд местных металлургических заводов, после чего было заброшено. Геологическое строение месторождения было изучено П. М. Постновым в 1936 г. и М. Н. Ключниковым в 1944 г. Их материалы с небольшими дополнениями были опубликованы А. Г. Бетехтиным (1946), А. А. Гавриловым (1972) и Е. С. Контарем с соавторами (1999). Минералогия марганцевых руд исследовалась Г. П. Барсановым (1951), П. А. Плетневым (1995а) и Т. А. Семковой с соавторами (Семкова, 2001, 2002; Семкова, Брусницын, 2001; Семкова и др., 2002). Начиная с 1999 г. эпизодически проводятся попытки эксплуатации месторождения, были полностью вскрыты приповерхностные горизонты рудоносной толщи, что позволило существенно уточнить особенности ее строения (Брусницын и др., 2007; Брусницын, Жуков, 2010).

Месторождение находится в северной части Магнитогорского палеовулканического пояса, в зоне тектонического сочленения структур Западно- и Восточно-Магнитогорской палеоостровных дуг и Сибайского междугового палеобассейна. Данный район имеет очень сложное тектоническое строение, сформированное на коллизионном этапе развития региона (С₂–Р). В результате сближения Башкирского и Восточно-Уральского кристаллических массивов разделяющие их вулканогенные и осадочные толщи северного замыкания Магнитогорского пояса претерпели интенсивное поперечное сжатие. Это один из наиболее сильнодислоцированных («раздавленных») фрагментов пояса. Здесь

широко развиты разномасштабные разрывные нарушения субмеридионального и северо-восточного простирания, разбивающие вулканические толщи на серии узких крутопадающих пластин и линз. Причем пластины, как правило, смещены друг относительно друга по горизонтали и/или по вертикали. Подобная структура района чрезвычайно затрудняет точную стратиграфическую привязку отдельных вулканогенных пачек и приуроченных к ним рудоносных отложений.

Сказанное в полной мере относится и к Кожаевскому месторождению. Его первые исследователи, П. М. Постнов и М. Н. Ключников, рудовмещающими считали вулканомиктовые породы улутауской свиты. Позднее появились мнения о локализации месторождения либо в верхней части ирендыкской свиты (Херасков, 1951; Ходак, 1973; Контарь и др., 1999), либо в пределах карамалыташской свиты (Жуков, 2002), либо в зоне тектонического контакта между данными свитами (Гаврилов, 1972).

По нашим наблюдениям рудовмещающими отложениями являются светло-желтые, серые, буровато-зеленые вулканомиктовые песчаники, туффиты и алевролиты, с прослоями алевролитов, аргиллитов и кремнистых сланцев. Породы преимущественно тонко-, среднезернистые, неяснополосчатые, участками отчетливо рассланцованные; их минеральный состав прост и однообразен: главные минералы представлены кварцем, альбитом и мусковитом, в меньшем количестве установлены клинохлор, клиноцоизит, гематит и амфибол актинолит-рихтеритового ряда. По своей литологии рудовмещающие отложения практически идентичны вулканогенно-осадочным образованиям улутауской свиты, к которым приурочен и ряд других марганцевых месторождений Южного Урала – Кызыл-Таш, Казган-Таш, Южно-Файзулинское, Биккуловское и др. (Старикова и др., 2004; Брусницын, Жуков, 2005; Брусницын и др., 2009). На этом основании мы склоняемся к точке зрения первых исследователей о приуроченности Кожаевского месторождения к вулканомиктовым отложениям улутауской свиты.

На Кожаевском месторождении марганцевые породы тесно ассоциируют с джасперитами. Марганцевоносная залежь представляет собой стратиформную пачку, имеющую четко выраженную вертикальную зональность. Снизу вверх по разрезу (в современном эрозионном срезе с запада на восток) в ее строении наблюдается следующая последовательность напластования пород (рис. 9):

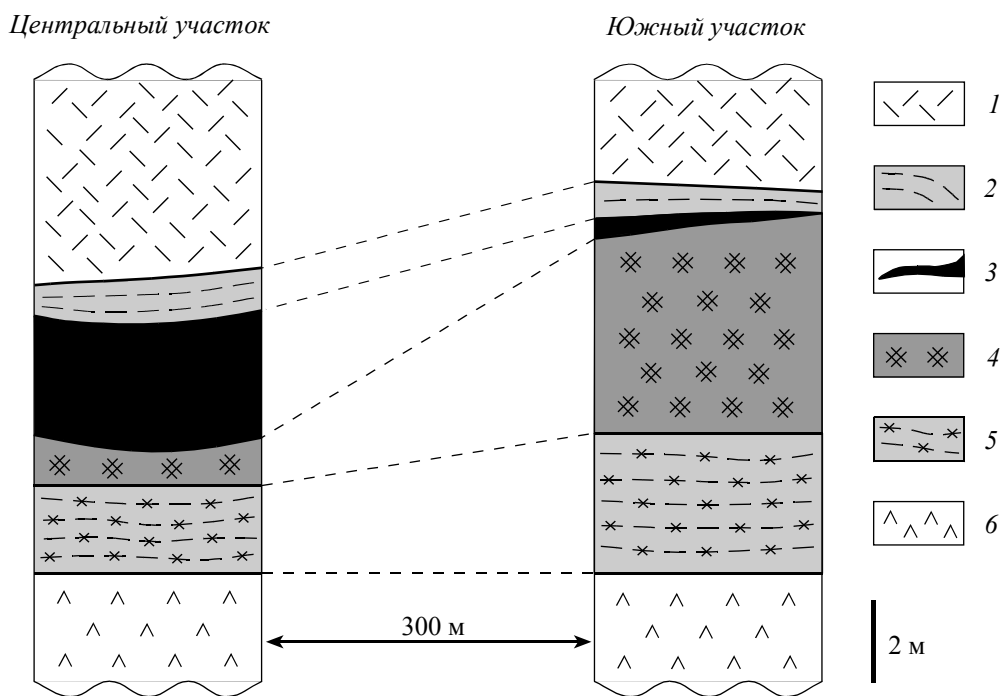


Рис. 9. Стратиграфические колонки Кожаевского месторождения

1–6 – улутауская свита (D_2zv-D_3fr): 1 – коричнево-зеленые вулканомиктовые песчаники, 2 – яшмы, 3 – марганцевые породы, 4 – джаспериты, 5 – пачка переслаивания серых, светло-зеленых и светло-фиолетовых аргиллитов и кремней, 6 – бежевые вулканомиктовые песчаники.

- 1) серые, светло-зеленые и светло-фиолетовые аргиллиты и алевролиты с прослоями и линзами светло-серых и грязно-зеленых кремней, мощность 2–3 м;
- 2) джаспериты, мощность от 0.7 до 5 м;

3) марганцевые породы, мощность 0.2–2.5 м;

4) массивные или неяснополосчатые сургучно-красные яшмы, мощность 0.5–1.5 м.

По морфологии продуктивная пачка – это уплощенно-линзовидное, пластообразное тело, вытянутое в северо-восточном направлении и круто падающее на юго-восток согласно с общей ориентировкой вулканогенных пород района. Правильная линзовидная форма продуктивной пачки осложняется наличием пережимов и раздувов, обусловленных периодическим изменением мощности джасперитов и перекрывающих их марганцевых руд. Видимые размеры пачки составляют 650 м по простиранию и от 2 до 9 м по мощности. Согласно результатам геологоразведочных работ, рудоносные отложения прослеживаются на глубину до 80 м.

Собственно марганцевые породы слагают несколько изогнутых линзовидных тел, локализованных в кровле джасперитовых залежей. Цепочка рудных линз располагается на одном стратиграфическом уровне и прослеживается на всем протяжении вмещающей кремнистой пачки. При этом длина отдельных линз не превышает 100 м, а интервалы между ними достигают 10 м. Линзы марганцевых пород имеют различную мощность. Наблюдения в центральной и южной частях месторождения показывают, что мощности марганцевых отложений обратно пропорциональны мощностям подстилающих джасперитов: в прогибах кровли джасперитов наблюдается утолщение (до 2.5 м) рудных линз, а по направлению к раздувам – постепенное выклинивание, вплоть до полного исчезновения. Как правило, нарастание мощности линз марганцевых пород сопровождается увеличением неоднородности в их внутреннем строении. Наиболее сложное строение имеют максимальные по мощности рудные скопления. Здесь при переходе от слоя к слою происходят значительные колебания содержания маарганца, железа, кремния и других компонентов и связанные с ними изменения минерального состава руд.

На месторождении чрезвычайно широко развита гипергенная оксидная минерализация (пирролюзит, вернадит, рансьеит и др.). Неизмененные приповерхностными процессами участки рудных залежей сложены оксидно-карбонатно-силикатными породами, сохранившими реликты исходно-осадочных текстур: линзовидно-полосчатых, слоистых и т. п. В составе марганцевых метаосадков установлен 31 минерал (табл. 7), преобладающими являются гематит, гаусманнит, тефроит, андрадит, гроссуляр, родонит, альбит и родохрозит. По сочетанию главных минералов в пределах рудных тел выделяется четыре разновидности марганцевых пород: *a)* родохрозит-тефроит-гаусманнитовая, *b)* родонитовая, *c)* андрадит-родонитовая, *d)* альбит-гематит-гроссуляровая. Первые три широко развиты на месторождении, четвертая относится к числу редких.

Таблица 7

**Распределение минералов по главным разновидностям марганцевых пород
Кожаевского месторождения**

№	Минерал	Разновидности пород			
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>
1	Пирит			×	
2	Халькопирит	×			
3	Кварц	×	●	●	×
4	Гематит		●	■	■
5	Пирофанит		×		
6	Гаусманнит	■			
7	Якобсит			●	
8	Тефроит	■			
9	Риббеит	×			
10	Лекофеницит	×			
11	Андрадит*			■	
12	Спессаргин	●	●		
13	Гроссуляр*				■
14	Пьемонтит				×
15	Титанит*				●
16	Манганаксинит		●		
17	Эгирин-авгит*		●		
18	Родонит	●	■	■	●
19	Актинолит*				×
20	Кариопилит	●			
21	Бементит			×	
22	Парсеттенсит		×		
23	Баннистерит	×	×		
24	Кумбсит		×		

№	Минерал	Разновидности пород			
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>
25	Неонокит			×	
26	Альбит				■
27	Кальцит	●		●	
28	Родохрозит	■	●		
29	Кутнагорит	●		●	
30	Барит	×			
31	Апатит		×		

П р и м е ч а н и е. Таблица составлена с использованием материалов Т. А. Семковой (2002). Буквами *a-d* отмечены разновидности пород: *a* – родохрозит-тефroit-гаусманитовая, *b* – родонитовая, *c* – андрадит-родонитовая, *d* – альбит-гематит-гроссуляровая.

Сходное геологическое строение имеет расположенное в этом же районе *Сарбайское месторождение* (Гаврилов, 1972).

ФАЙЗУЛИНСКАЯ ГРУППА МЕСТОРОЖДЕНИЙ находится в 20 км к юго-западу от г. Сибай, возле хутора Файзулино. В этом районе на небольшом расстоянии друг от друга находятся три месторождения марганцевых пород: Южно-, Средне- и Северо-Файзулинское. Залежи первых двух относятся к объектам 1-го типа (проксимальные отложения), третьего – к объектам 2-го типа (дистальные отложения).

Средне-Файзулинское месторождение является мелким и представляет лишь познавательный интерес. Южно- и Северо-Файзулинские месторождения разведывались и разрабатывались в 1930–1940-х годах (Бетехтин, 1940; Херасков, 1951). Позднее они изучались А. А. Гавриловым (1972) и В. В. Калининным (1978). Результаты всех этих исследований вошли во многие публикации (Михайлов, Рогов, 1985; Магадеев и др., 1997; Овчинников, 1998; Контарь и др., 1999; Михайлов, 2001; Салихов и др., 2002). В период 1997–2006 гг. месторождения вновь эксплуатировались сначала на марганцевые руды, а затем на поделочный камень (Южно-Файзулинское месторождение). Созданные в это время карьеры прекрасно вскрыли рудоносные толщи, что позволило значительно полнее и детальнее, чем это было доступно когда-либо ранее, охарактеризовать их структуру и вещественный состав (Брусницын, 2001, 2006; Брусницын, Жуков, 2005).

Все три Файзулинских месторождения локализованы среди вулканогенно-осадочных отложений Сибайского междугового бассейна, в зоне их тектонического сочленения с ирендыкскими островодужными вулканитами (рис. 10). Район месторождений представляет собой синклиналию складку, ядро которой сложено вулкано-терригенными отложениями улутауской свиты, а крылья – силицитами бугулыгырского горизонта и риолитами карамальташской свиты (рис. 11). Западное крыло складки ограничено круто погружающейся на восток поверхностью надвига, входящего в систему Восточно-Ирендыкского разлома, разграничивающего комплексы островной дуги и междугового бассейна. По нему перечисленные выше отложения надвинуты на толщу вулканитов базальтового и андезитового составов ирендыкской свиты, обнажающейся на западе участка. Средне- и Южно-Файзулинское месторождения находятся в западном крыле складки, а Северо-Файзулинское – в области ее центриклинального замыкания. Все три объекта локализованы в кремнистых отложениях бугулыгырского горизонта.

Южно-Файзулинское месторождение расположено на выклинивании кремнистой пачки в области фациального перехода красноцветных силицитов в серые. Здесь выявлены два стратиграфических уровня локализации марганцевого оруденения (рис. 12).

Первый, нижний, вскрыт на южном участке месторождения, в непосредственной близости от джасперитов. Марганцевые породы слагают тело уплощенно-линзовидной, пластообразной формы размером около 220 м по простиранию, до 3 м по мощности, по падению оно прослежено на глубину свыше 150 м. Северный фланг рудного пласта непосредственно перекрывает джасперитовую линзу и сам перекрывается сургучными яшмами, а в южном направлении красноцветные силициты быстро выклиниваются, и основной объем пласта марганцевых пород полностью расположен в серых кремнистых алевролитах. Второй, верхний, продуктивный уровень установлен на северном участке месторождения. Этот рудоносный горизонт находится в стратиграфическом отрыве от джасперитов и приурочен к верхней части однородной яшмовой толщи. Он представляет собой пачку ритмичного пере-слаивания тонких (1.5 см) браунитовых линзочек с такими же по мощности слоями сургучной яшмы. Продуктивная зона прослеживается по простиранию на 250 м при средней мощности 0.5 м.

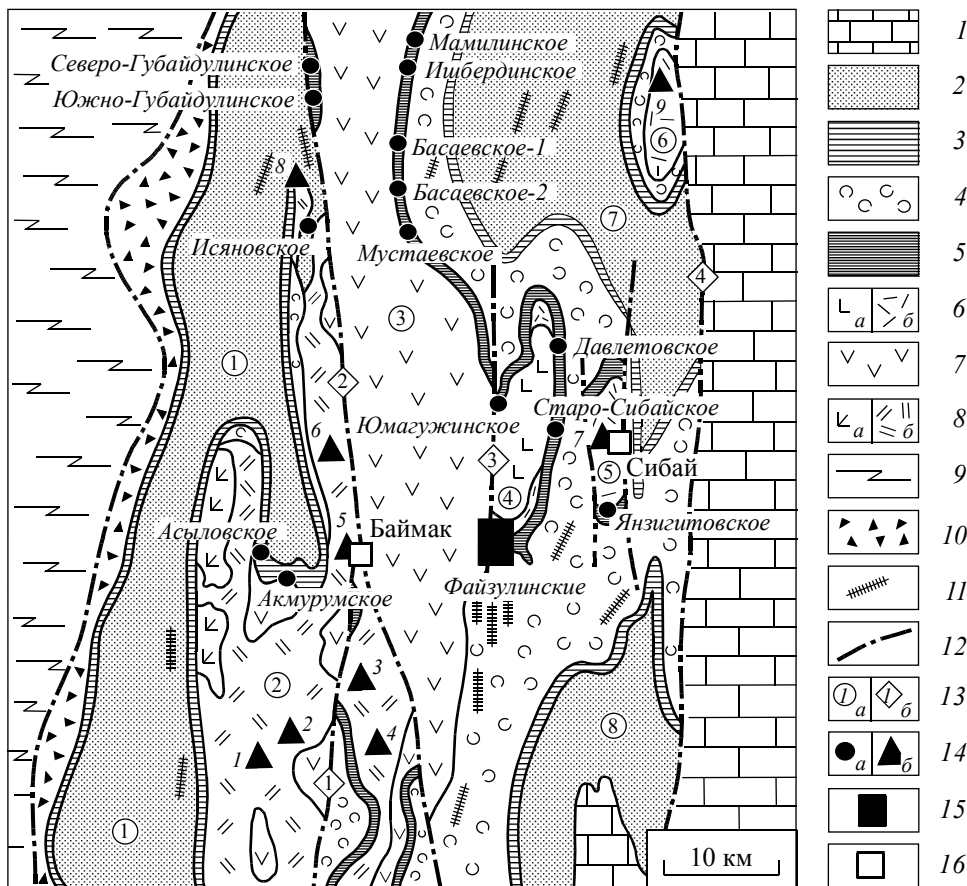


Рис. 10. Геологическая карта района Файзулинских месторождений (по В. Зайкову (1991, 2006) с изменениями и дополнениями)

1–9 – стратифицированные отложения: 1 – каменноугольная система нерасчлененная (С): известняки, алевролиты, песчаники; 2–8 – каменноугольная и девонская системы: 2 – зилайская ($D_3fm-C_1t_1$) и колтубанская (D_3fm) свиты: алевролиты, песчаники, известняки, глинистые и глинисто-кремнистые сланцы; 3 – мукасовский горизонт (D_3ft): кремнистые сланцы, аргиллиты; 4 – улутауская свита ($D_2zv-D_3ft_1$): вулканомиктовые песчаники кислого и среднего состава, глинисто-кремнистые сланцы и кремнистые алевролиты; 5 – бугулыгырский горизонт (D_2ef_2): джаспериты, яшмы, кремнистые алевролиты; 6 – карамалыташская свита (D_2ef): а – базальтовый комплекс, б – риолит-базальтовый комплекс; 7 – ирендыкская свита (D_1em-D_2ef): порфириты базальтового и андезит-базальтового состава, прослои кремнистых сланцев; 8 – баймак-бурбайская свита (D_1em): а – базальтовый комплекс с маринитами, б – базальт-андезит-дацит-риолитовый комплекс; 9 – верхний протерозой (рифей): метаморфизованные вулканогенно-осадочные породы; 10 – меланж-олистостромовый офиолитовый комплекс (O–S–D₁?); 11 – габбро-диабазовые дайки худолазовского комплекса (C₁); 12 – крупные разломы; 13 – тектонические структуры: а – складчато-глыбовые (цифры в кружках: 1 – Присакмарская синклиналь, 2 – Таналыкское поднятие, 3 – Ирендыкское поднятие, 4 – Карамалыташская антиклиналь, 5 – Сибайская антиклиналь, 6 – Бакр-Узякская антиклиналь, 7 – Худолазовская синклиналь, 8 – Уртазымская синклиналь), б – разломы (цифры в ромбах: 1 – Богачевский, 2 – Западно-Ирендыкский, 3 – Восточно-Ирендыкский, 4 – Кизильский); 14 – месторождения: а – марганцевые, б – медно-цинковые колчеданные (1 – Бакр-Тау, 2 – Таш-Тау, 3 – Семеновское, 4 – Юлалы, 5 – Баймакское, 6 – Кул-Юрт-Тау, 7 – Сибайское, 8 – Тубинское, 9 – Бакр-Узякское); 15 – участок Файзулинских месторождений; 16 – города.

Интересной особенностью Южно-Файзулинского месторождения является находка хорошо сохранившихся реликтов пригидротермальной фауны (Жуков и др., 1998; Жуков, Леонова, 1999). Органические остатки обнаружены на южном участке месторождения, на небольшом участке в кровле джасперитовой линзы. Они представлены в основном полыми слепками раковин криноидей, брахиопод, гастропод, ругоз, табулят, ортоцератид и др., вокруг которых наблюдаются гематит-кварцевые корки колломорфной и сферолитовой структуры, являющиеся характерным признаком придонного бактериального обрастания организмов.

В структуре месторождения рудоносные кремнистые породы залегают в виде узкой (до 20 м мощностью) полосы, протягивающейся с юго-востока на северо-запад. В этом же направлении происходит постепенное увеличение мощности силицитов (рис. 13). С запада кремнистая пачка ограничена андезит-базальтовыми порфиритами ирендыкской свиты, с востока перекрывается флишовой толщей улутауской свиты, в которой тонкие (0.5–1.0 м) слои вулканомиктовых песчаников переслаиваются с такими же по мощности слоями кремнистых алевролитов и аргиллитов. Все породы в целом

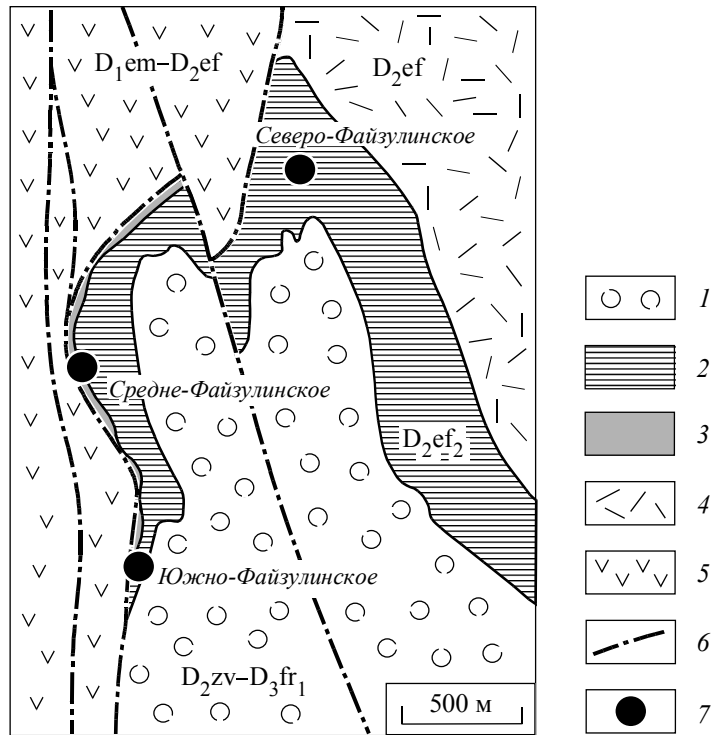


Рис. 11. Геологическая карта участка Файзулинских марганцевых месторождений (по материалам Ю. Л. Куваевского, 1959 г., с исправлениями и дополнениями)

1 – улутауская свита ($D_{2zv}-D_{3fr1}$): вулканомиктовые песчаники, алевролиты, аргиллиты, кремнистые сланцы; 2, 3 – бугульгырский горизонт (D_{2ef2}): 2 – яшмы, кремнистые алевролиты, 3 – джаспериты; 4 – карамалыташская свита (D_{2ef}): порфириды базальтового и риолитового состава; 5 – ирендыкская свита ($D_{1em}-D_{2ef}$): порфириды базальтового и андезит-базальтового состава, их гиалокластиты; 6 – разломы, 7 – месторождения марганцевых пород.

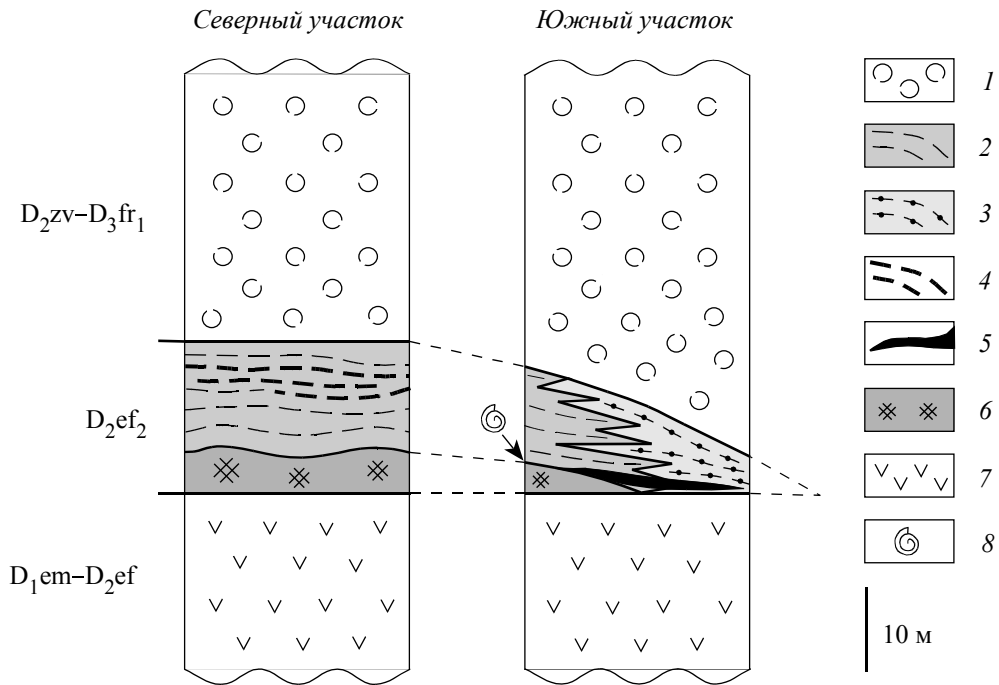


Рис. 12. Стратиграфические колонки Южно-Файзулинского месторождения

1 – улутауская свита ($D_{2zv}-D_{3fr1}$): ритмичное переслаивание вулканомиктовых песчаников, кремнистых алевролитов и аргиллитов; 2–6 – бугульгырский горизонт (D_{2ef2}): 2 – яшмы сургучно-красные, 3 – кремнистые алевролиты серые, 4, 5 – марганцевые породы: 4 – оксидно-силикатные, 5 – оксидно-карбонатно-силикатные, 6 – джаспериты; 7 – ирендыкская свита ($D_{1em}-D_{2ef}$): порфириды базальтового и андезит-базальтового состава, их лавобрекчии, гиалокластиты; 8 – место находки пригидротермальной макрофауны.

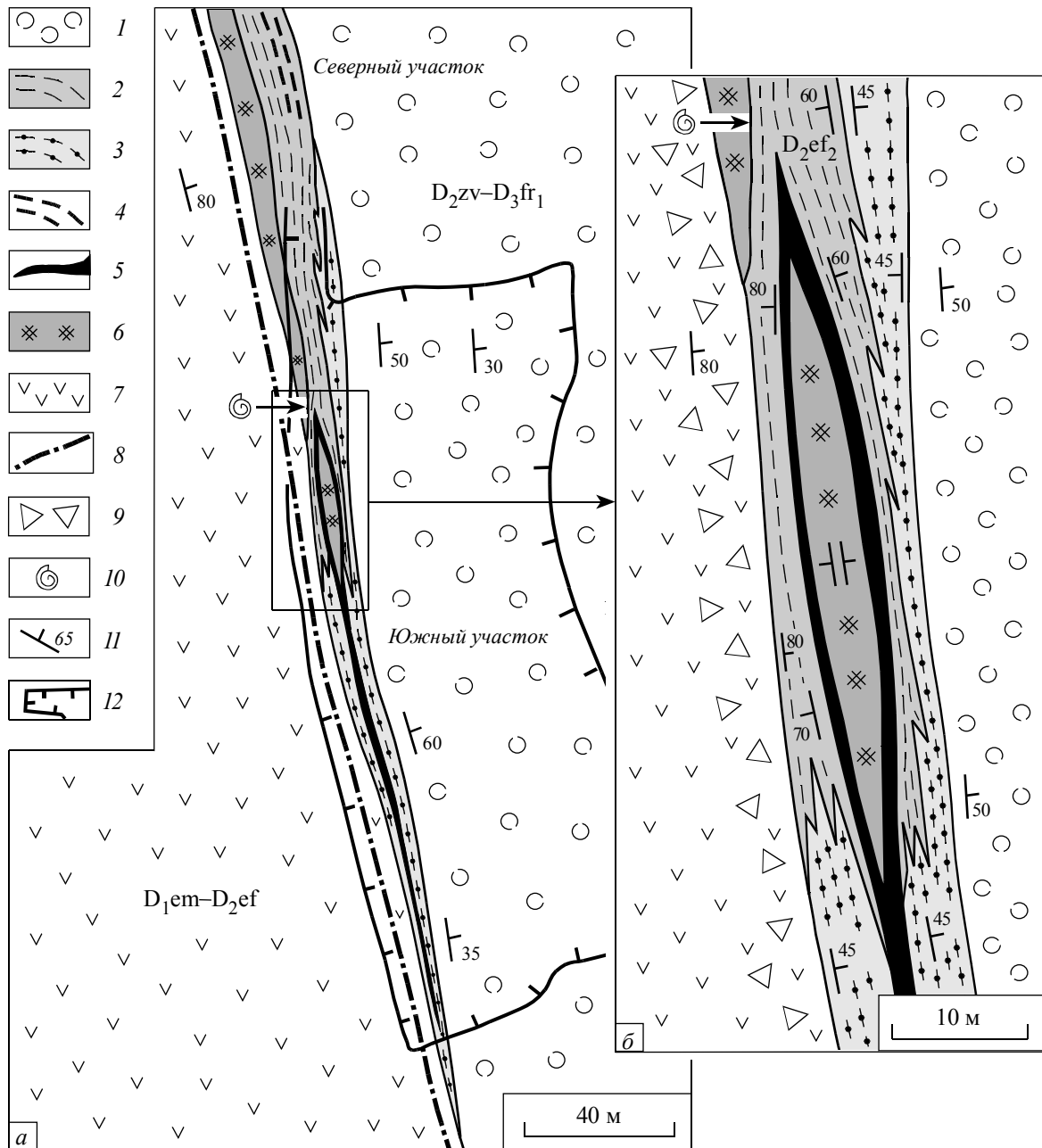


Рис. 13. Схемы геологического строения Южно-Файзулинского месторождения (а) и центрального фрагмента его южного участка (б)

1 – улутауская свита ($D_{2zv}-D_{3fr1}$): ритмичное переслаивание вулканомиктовых песчаников, кремнистых алевролитов и аргиллитов; 2–6 – бугульгырский горизонт (D_{2ef2}): 2 – яшмы сургучно-красные, 3 – кремнистые алевролиты серые, 4, 5 – марганцевые породы: 4 – оксидно-силикатные, 5 – оксидно-карбонатно-силикатные, 6 – джаспериты; 7 – ирендыкская свита ($D_{1em}-D_{2ef}$): порфириты базальтового и андезит-базальтового состава, их лавобрекчии, гиалокластиты; 8, 9 – разрывные нарушения: 8 – линия надвига, 9 – соответствующая плоскости надвига зона интенсивного дробления вулканитов; 10 – место находки пригидротермальной макрофауны; 11 – элементы залегания; 12 – контур карьера.

моноклинально погружаются на восток под углом $20-35^\circ$. Однако из-за того, что участок месторождения примыкает к зоне крупного регионального надвига, монотонное строение вулканогенно-осадочных толщ здесь нарушено ясно выраженной приразломной складчатостью и многочисленными мелкими разрывами. Поверхность надвига фиксируется по линейной зоне дробления пород, имеющей субмеридиональное простирание и крутое падение на восток под углом $70-80^\circ$. Она проходит в основании пачки бугульгырских силицитов, подсекая джасперитовые линзы и подстилающие их вулканиты. Западнее разлома андезит-базальтовые порфириты дислоцированы слабо, а к востоку зона дробления сменяется областью складчатых деформаций, охватывающей всю толщу бугульгырского

горизонта с залегающим в ней рудным пластом и часть перекрывающих флишеидных отложений. Непосредственно в приразломной зоне располагаются асимметричные крутые складки, на удалении – углы падения крыльев складок выполаживаются, их амплитуда уменьшается, а размах крыльев увеличивается. На расстоянии примерно 50 м от линии разлома складчатость уже не проявляется, и породы приобретают характерное для данного участка пологое падение на восток.

Марганцевые породы Южно-Файзулинского месторождения четко подразделяются на два генетических типа: первичные, сформировавшиеся в ходе захоронения и метаморфизма рудоносных отложений, и вторичные – продукты приповерхностного изменения марганцевых минералов.

Гипергенные руды представлены порошковидными корками, гнездами и прожилками сажисто-черных оксидов и гидроксидов марганца (пиролюзит, тодорокит, криптомелан, вернадит и др.). Они были широко развиты в верхних горизонтах месторождения, где почти нацело замещали рудоносные пласты. Глубже 25 м от дневной поверхности количество вторичных минералов резко уменьшается, местами до полного исчезновения. В настоящее время гипергенные руды в значительной мере обработаны.

Преобладающими на месторождении являются первичные марганцевые породы. В их составе установлено 35 минералов (табл. 8), девять из которых относятся к главным фазам, а остальные – к второстепенным или аксессуарным. По набору ведущих минералов первичные породы делятся на следующие типы: 1) оксидно-карбонатно-силикатные, состоящие преимущественно из кварца, гаусманнита, родохрозита, тефроита, риббеита, пироксмангита и карнопилита; 2) оксидно-силикатные, образованные в основном гематитом, браунитом и кварцем. Первые слагают главную (южную) рудную залежь месторождения, на нижнем, примыкающем к джасперитам, стратиграфическом уровне, вторые – верхнего продуктивного горизонта, локализованного в яшмах.

Таблица 8

Распределение минералов по главным разновидностям марганцевых пород Южно-Файзулинского месторождения

№	Минерал	Типы пород					
		Оксидно-карбонатно-силикатный					Оксидно-силикатный
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	
1	Галенит		×	×			
2	Алабандин		×				
3	Сфалерит		×	×		×	
4	Молибденит	×					
5	Халькопирит		×	×	×	×	
6	Пентландит		×				
7	Пирит		×	×	×		
8	Арсенопирит				×	×	
9	Герсдорфит	×	×				
10	Кварц	×	×	●	■	■	■
11	Гематит			×		×	■
12	Пирофанит			×	×	×	
13	Гаусманнит	■	×				
14	Браунит						■
15	Тефроит	■	■				
16	Аллеганит	●	●				
17	Риббеит	■	■				
18	Спессартин			●	●	●	
19	Пьомонтит-Се				×		
20	Эгирин-авгит*						×
21	Родонит			●	●	●	●
22	Пироксмангит			■	■	■	
23	Винчит*						●
24	Карнопилит	●	■		●	■	
25	Манганпиромалит	×	●				

№	Минерал	Типы пород					
		Оксидно-карбонатно-силикатный					Оксидно-силикатный
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	
26	Тальк*		×			●	
27	Флогопит* (?)			×			
28	Клинохлор*	●	●	●	●	●	
29	Парсетгенсит			●	●	●	
30	Неонокит	×	●				
31	Альбит						×
32	Кальцит*		×	×	●	×	
33	Родохрозит	■	■	■	■	●	
34	Кутнагорит		●		●		
35	Апатит	×	×	×	×		

Примечание. Знак вопроса поставлен у флогопита, диагностика которого нуждается в уточнении. * В данных рудах кварц установлен исключительно в виде мельчайших (0.01 мм) включений в родохрозитовых сферолитах. Буквами *a-f* отмечены разновидности пород: *a* – родохрозит-тефроит-риббит-гаусманнитовая, *b* – кариопилит-риббит-родохрозит-тефроитовая, *c* – родохрозит-пироксманнитовая, *d* – родохрозит-пироксмангит-кварцевая, *e* – пироксмангит-кариопилит-кварцевая, *f* – гематит-браунит-кварцевая.

По соотношению главных минералов среди оксидно-карбонатно-силикатных пород выделяются пять главных разновидностей: *a*) родохрозит-тефроит-риббит-гаусманнитовые, *b*) кариопилит-риббит-родохрозит-тефроитовые, *c*) родохрозит-пироксманнитовые, *d*) родохрозит-пироксмангит-кварцевые, *e*) пироксмангит-кариопилит-кварцевые. Реже встречаются родохрозит-кварцевые, а также почти мономинеральные родохрозитовые, пироксманнитовые и родонитовые агрегаты.

Данные породы очень неравномерно распределены в объеме рудного тела, что обусловлено неоднородным (линзовидным, слоистым, конкреционным) строением исходных отложений. Самыми распространенными на месторождении являются родохрозит-пироксманнитовые и родохрозит-пироксмангит-кварцевые разновидности пород, составляющие вместе около 60 об.% рудной залежи, примерно по 10 об. % приходится на долю родохрозит-тефроит-риббит-гаусманнитовых и кариопилит-риббит-родохрозит-тефроитовых агрегатов и 20 об. % на все остальные.

В отличие от оксидно-карбонатно-силикатных оксидно-силикатные породы однообразны по составу и строению на всем протяжении продуктивной пачки.

Средне-Файзулинское месторождение находится в 500 м к северу от Южно-Файзулинского. Марганцевые породы здесь локализованы в нижней части бугульгырского горизонта, в зоне смены джасперитов залегающими выше по разрезу яшмами (рис. 14). Руды образуют три тела линзовидной формы размером до 2.5 м по простиранию и 0.3–0.5 м по мощности. Две линзы, удаленные друг от друга на расстояние 7 м, локализованы непосредственно в кровле джасперитового тела и перекрываются яшмами. Еще одна рудная линза залегает полностью в сургучных яшмах на 0.5 м выше их контакта с джасперитами.

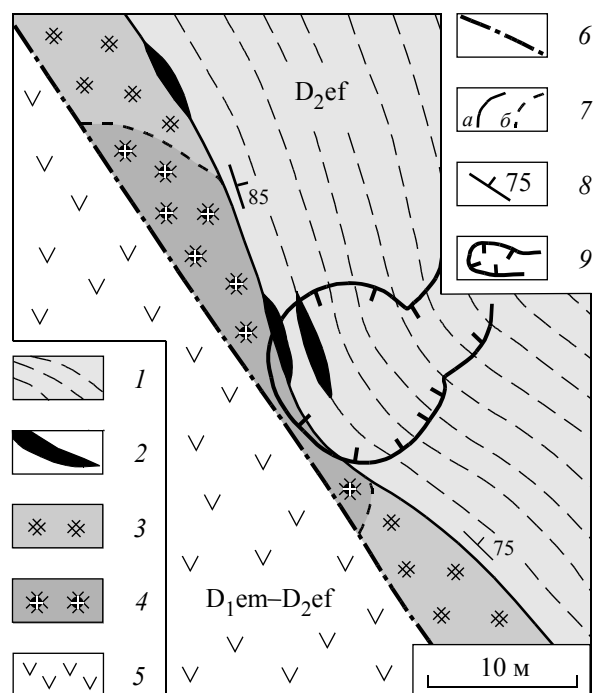
На участке месторождения джасперитовая залежь сложена различными по составу породами. Преобладают в ее строении «классические» брекчиевидные гематит-кварцевые джаспериты, которые вблизи рудных тел постепенно полностью вытесняются гематит-андрадит-кварцевыми разновидностями. Последние развиваются в ореоле 3–8 м от марганцевых линз. Сами руды представляют собой интенсивно замещенные гипергенными гидроксидами марганца родонит-гематит-андрадитовые породы темно-коричневого цвета с массивной, неяснополосчатой или линзовидной текстурой. В качестве второстепенных минералов в них установлены кариопилит, кварц и барит.

Строение Северо-Файзулинского месторождения будет рассмотрено в разделе, посвященном описанию дистальных отложений.

Подтип 1в: Пластообразные рудоносные залежи в вулканических отложениях

Биккуловское месторождение находится в 40 км к западу от г. Магнитогорск, в 3 км к северо-западу от одноименного поселка. Разведка месторождения с попутной добычей руд проведена в 1941–1942 гг. группой специалистов под руководством В. Н. Разумовой. Позднее месторождение

Рис. 14. Схема геологического строения Средне-Файзулинского месторождения
 1–4 – бугульгирский горизонт (D_{2ef}): 1 – яшмы сургучно-красные, 2 – марганцевые породы; 3, 4 – джаспериты: 3 – гематит-кварцевые, 4 – гематит-андрадит-кварцевые; 5 – ирендыкская свита ($D_{1em}-D_{2ef}$): порфириты андезит-базальтового состава; 6 – разрывные нарушения; 7 – границы: а – четкие, б – постепенные; 8 – элементы залегания; 9 – контур карьера.



изучалось А. А. Гавриловым (1972), В. В. Калининым (1978) и А. И. Брусницыным с коллегами (Брусницын и др., 2003, 2009; Брусницын, 2005).

Месторождение расположено на восточном фланге Ирендыкской палеостровной дуги (рис. 15). Марганцевая минерализация локализована в отложениях улутауской свиты вблизи их контакта с вышележащими кремнистыми сланцами мукасовского горизонта. Вмещающие отложения представлены известковистыми туффитами, вулканомиктовыми песчаниками и гравелитами с небольшими прослоями кремнистых сланцев и известняков. Структура месторождения, по данным В. Н. Разумовой, представляет собой опрокинутую на запад антиклиналь, осложненную в замковой части складками более мелких порядков (рис. 16, 17). Ось антиклинали полого погружается на северо-запад, вследствие чего в юго-восточном направлении на дневную поверхность постепенно выходят все более древние породы. Немного западнее своей оси антиклиналь разбивается плоскостью надвига, имеющей субмеридиональное простирание с падением на восток под углом 40–50°. В результате надвиговых деформаций западного крыла антиклинали на большей площади месторождения оказываются погребенными под породами ядра и восточного крыла складки.

Рудоносная пачка сложена марганцевыми породами, джасперитами, железистыми, маргацовистыми и железокремнистыми туффитами. Данные породы формируют единую стратиформную залежь с четко выраженной вертикальной и латеральной зональностью (рис. 18).

В основании рудоносной пачки на вулканомиктовых отложениях и известняках залегают железистые туффиты. Они представляют собой тонко-, среднеобломочную породу темного вишнево-красного цвета с неяснополосчатой или, реже, массивной текстурой. От подстилающих вулканомиктовых отложений железистые туффиты отличаются по составу. Фрагменты вулканокластике, сложенные в основном эпидотом, пумпеллитом и титанитом, здесь скреплены не терригенным, кремнистым или карбонатным материалом, а тонкозернистой кварц-гематитовой массой. Кроме того, количество цемента в железистых туффитах (30–50 об. %) заметно выше, чем в нежелезистых разновидностях (10–30 об. %). Содержание Fe_2O_3 в железистых туффитах составляет 22–30 масс. %, что примерно в 4 раза выше, чем в других вулканомиктовых породах месторождения. Кроме того, в железистых туффитах почти пятикратно увеличивается концентрация марганца, до 4,5 масс. % MnO ($Mn/Fe = 0.12-0.22$). По значениям литохимических модулей ($[Fe+Mn]/Ti = 80-94$, $Al/[Al+Fe+Mn] = 0.24-0.40$) железистые туффиты сопоставимы с металлоносными осадками.

Железистые туффиты прослеживаются по всему месторождению в виде монотонного пласта мощностью около 5 м. Его однородное строение местами нарушается наличием мелких (мощностью не более 50 см при протяженности до 3–5 м) линзовидных тел скарнированных известняков (кальцифилов) и грубообломочных марганцовистых туффитов. Первые представляют собой светлую серо-зеленую породу пятнистой текстуры, состоящую в основном из кальцита и скоплений кварца с эпидотом, а также небольших количеств пумпеллита-Mg, титанита, гематита и самородной меди. Другие

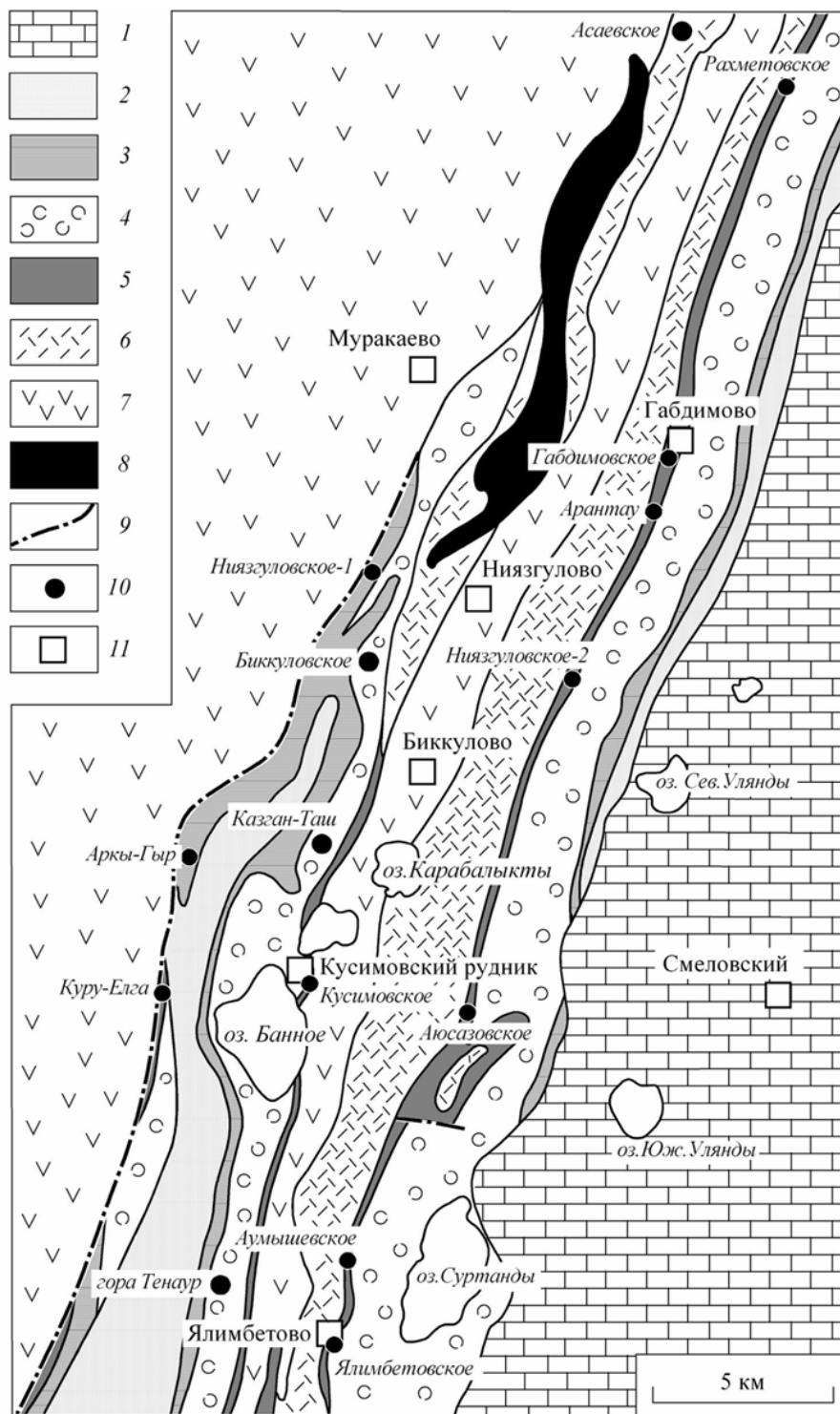


Рис. 15. Геологическая карта района Биккуловского месторождения

(по материалам О. А. Нестояновой и Д. Г. Жиганова (Карта..., 1958) с исправлениями)

1–7 – стратифицированные отложения: 1 – каменноугольная и девонская системы: зилаирская (D_3fm-C_1t), березовская (C_1t) и кизильская (C_1v) свиты: известняки, алевролиты, песчаники, глинистые сланцы; 2–7 – девонская система: 2 – колтубанская свита (D_3fm): вулканомиктовые конгломераты, песчаники, глинисто-кремнистые сланцы; 3 – мукасовский горизонт (D_3fr): кремнистые сланцы; 4 – улутауская свита ($D_2zv-D_3fr_1$): вулканомиктовые песчаники и гравелиты кислого и среднего состава; 5 – бугульгырский горизонт (D_2ef_2): джаспериты, яшмы, алевролиты; 6 – карамальташская свита (D_2ef): базальты, риолиты и их туфы, прослой яшм; 7 – ирендкская свита (D_1em-D_2ef): порфириты базальтового, андезит-базальтового состава; 8 – серпентиниты; 9 – крупные разломы; 10 – месторождения и проявления марганцевых пород; 11 – поселки.

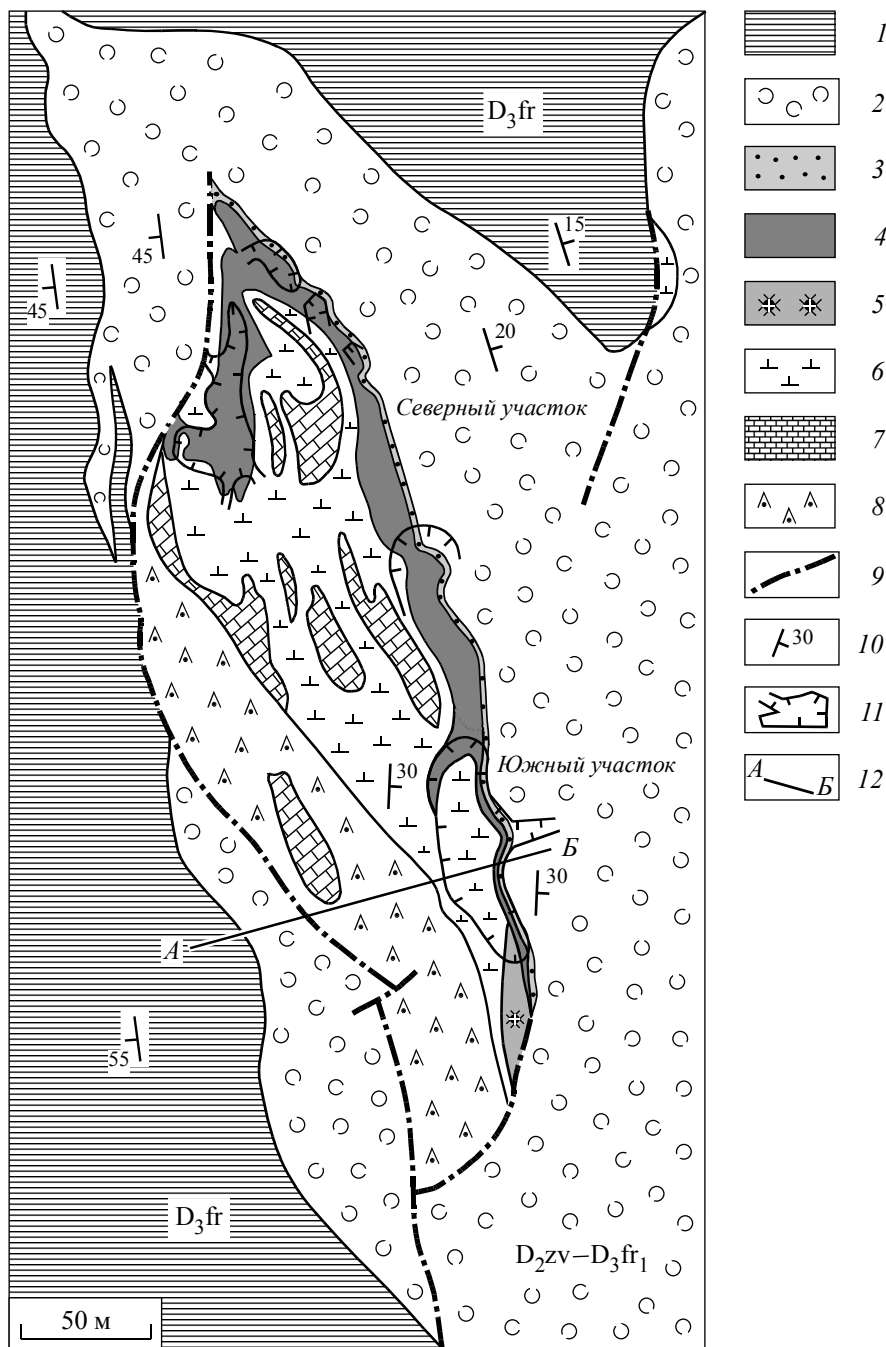


Рис. 16. Геологическая карта Биккуловского месторождения

(по материалам В. Н. Разумовой, 1941 г., с исправлениями и дополнениями)

1 – мукасовский горизонт (D_3fr): кремнистые сланцы и алевролиты; 2–8 – улутауская свита ($D_{2zv}-D_3fr_1$): 2 – серо-зеленые грубополосчатые вулканомиктовые песчаники и гравелиты; 3 – сургучно-красные железокремнистые туффиты (яшмо-туффиты); 4 – марганцевые породы; 5 – джаспериты; 6 – вишнево-красные железистые тонко-, среднеобломочные туффиты; 7 – известняки; 8 – фиолетово-зеленые средне-, грубообломочные известковистые туффиты; 9 – разломы; 10 – элементы залегания; 11 – контуры карьеров; 12 – линия разреза, представленного на рис. 17.

породы, марганцовистые туффиты, развиты в основном в кровле пачки железистых туффитов, вблизи их контакта с пластом марганцевых пород. По текстуре марганцовистые туффиты неотличимы от обычных вулканомиктовых отложений, но имеют другие минеральный и химический составы. Многочисленные фрагменты вулканокластики в них замещены микрозернистым агрегатом парсеттенсита, марганцевых пумпеллиита и эпидота, титанита, кальцита, гематита и кварца, а цемент сложен преимущественно марганцевым эпидотом и кварцем с подчиненными количествами парсеттенсита, карнопилита, пумпеллиита и кальцита. Концентрация MnO в марганцовистых туффитах составляет от 2 до

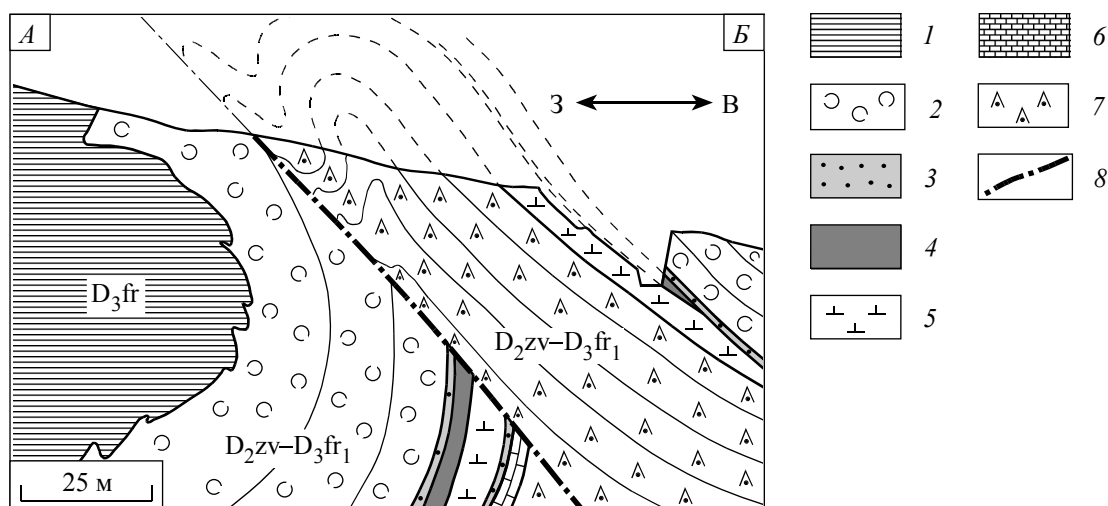


Рис. 17. Геологический разрез Биккуловского месторождения
(по материалам В. Н. Разумовой, 1941 г.).

1 – мукасовский горизонт (D_3fr): кремнистые сланцы и алевролиты; 2–7 – улутауская свита ($D_2zv-D_3fr_1$): 2 – серо-зеленые грубообломочные вулканомиктовые песчаники и гравелиты; 3 – сургучно-красные железокремнистые туффиты (яшмо-туффиты); 4 – марганцевые породы; 5 – вишнево-красные железистые тонко-, среднеобломочные туффиты; 6 – известняки; 7 – фиолетово-зеленые средне-, грубообломочные известковистые туффиты; 8 – разлом.

18 масс. %, железа – от 5 до 14 масс. % Fe_2O_3 ($Mn/Fe = 1.5-2.9$). По величинам индикаторных отношений ($[Fe+Mn]/Ti = 34-74$, $Al/[Al+Fe+Mn] = 0.41-0.62$) марганцевистые туффиты соответствуют металлоносным отложениям.

В южной части месторождения на железистых туффитах залегают джаспериты. Они формируют относительно небольшое линзовидное тело с видимыми размерами 10 м по простиранию и мощностью до 2.5 м. В его составе наряду с «типичными» гематит-кварцевыми джасперитами широко распространена андрадитосодержащая разновидность, которая образует в основной массе холма неправильные по форме и плохо очерченные обособления размером до 2–3 м в поперечнике.

Выше по разрезу располагается рудный пласт, сложенный плотными марганцевыми породами оксидно-карбонатно-силикатного состава. Южный фланг рудного пласта залегают непосредственно на джасперитах, а в северном направлении, после быстрого выклинивания гематит-кварцевых пород, он продолжается на железистых туффитах. Протяженность рудного пласта составляет 340 м, мощность 1–3 м. Согласно результатам предшествующих геологоразведочных работ, по падению рудный пласт прослеживается на 50 м.

На рудном пласте залегают небольшой (около 0.5 м мощностью) слой ярко-красных железокремнистых туффитов (яшмо-туффитов). Это породы промежуточные по составу и строению между яшмами и вулканомиктовыми песчаниками. Формирование таких отложений происходит за счет размыва гидротермальных железокремнистых отложений (протоджасперитов) и частичного смешения их с «фоновым» вулканомиктовым материалом. В южной части месторождения яшмо-туффиты отличаются незначительными содержаниями обломочного материала. По минеральному составу это преимущественно кварц-гематитовые породы, в отдельных участках обогащенные кальцитом. С нижележащими рудами они нередко связаны постепенными переходами. В северном направлении количество вулканокластического материала в яшмо-туффитах быстро увеличивается, а границы с рудами становятся четкими и резкими.

Завершает разрез месторождения мощная (более 100 м), однородная по строению грубослоистая толща средне- и грубообломочных вулканомиктовых отложений характерной для улутауской свиты серо-зеленой окраски.

Таким образом, вертикальная зональность продуктивного горизонта выражается в смене снизу вверх по разрезу пород, обогащенных железом (железистых туффитов и джасперитов), на породы, обогащенные марганцем (марганцевистыми туффитами и собственно рудами). По объему железистые породы на месторождении преобладают над марганцевыми. В отличие от других месторождений Южного Урала на данном объекте железистые отложения представлены преимущественно туффитами, а джаспериты и яшмо-туффиты образуют лишь относительно небольшие тела. Латеральная зональность проявляется в изменении состава металлоносных отложений в направлении с юга на север. Южный участок месторождения характеризуется максимально полным разрезом продуктивной

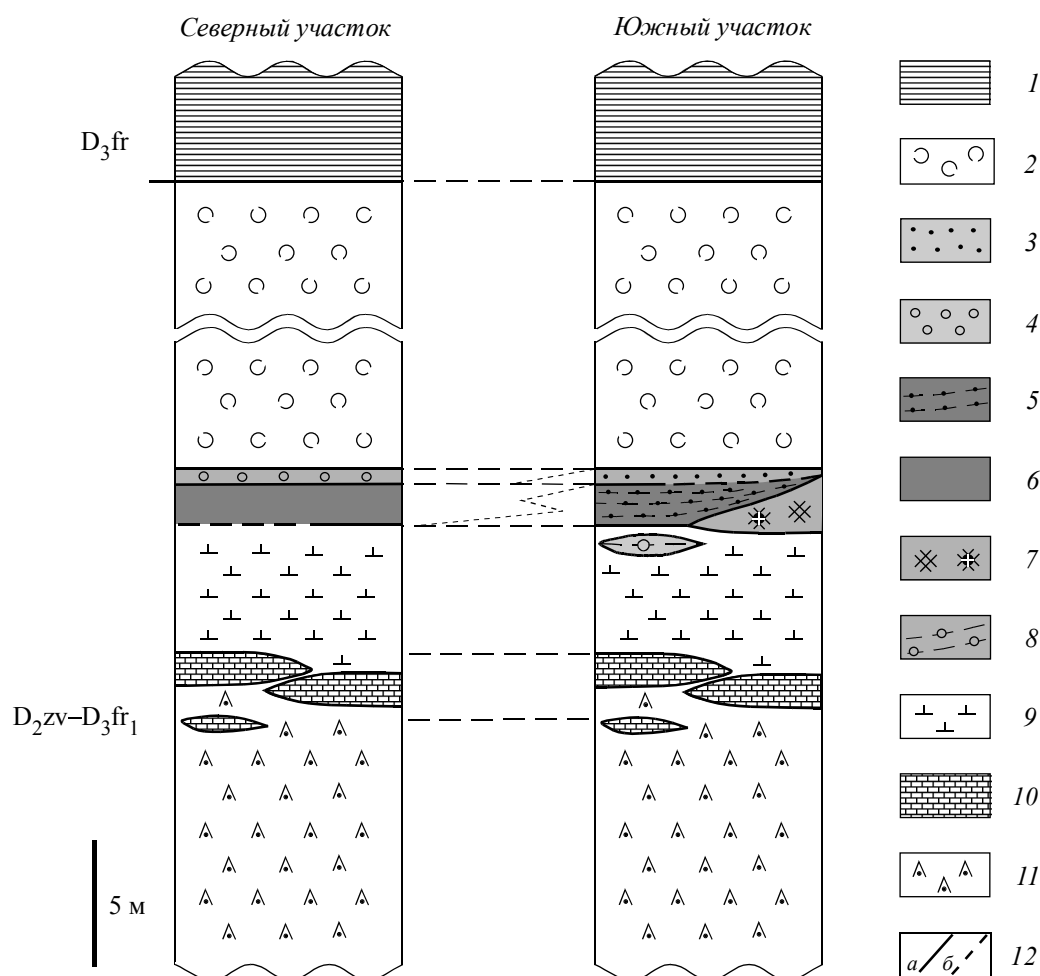


Рис. 18. Стратиграфическая колонка Биккуловского месторождения

(по материалам В. Н. Разумовой, 1941 г., с исправлениями и дополнениями)

1 – мукасовский горизонт (D₃fr): кремнистые сланцы и алевролиты; 2–11 – улутауская свита (D₂zv–D₃fr₁): 2 – серо-зеленые грубообломочные вулканомиктовые песчаники и гравелиты; 3, 4 – сургучно-красные железокремнистые туффиты (яшмо-туффиты): 3 – с незначительным количеством вулканомиктового материала, 4 – обогащенные вулканомиктовым материалом; 5, 6 – марганцевые породы: 5 – неоднородные, сложенные андрадитом, кариопилитом, родонитом, гематитом, кварцем и кальцитом (разновидности b–e), 6 – однородные парсеттенсит-гематит-кварц-андрадитовые (разновидность f); 7 – джаспериты гематит-кварцевые и гематит-андрадит-кварцевые; 8 – марганцовистые туффиты (разновидность марганцевых пород a); 9 – вишнево-красные железистые тонко-, среднеобломочные туффиты; 10 – известняки; 11 – фиолетово-зеленые средне-, грубообломочные известковистые туффиты; 12 – границы: a – четкие, б – постепенные.

пачки (снизу вверх): железистые (участками марганцовистые) туффиты → джаспериты → марганцевые руды → яшмо-туффиты. Северный участок обладает усеченным разрезом, из которого выпадают джаспериты. Предполагается (Брусницын и др., 2009), что отложения южного участка сформировались в центре палеогидротермального поля, а северного – на его флангах. В обоих случаях разгрузка гидротермальных растворов с отложением железа началась ниже границы морская вода–осадок еще в толще вулканомиктовых отложений.

Латеральная зональность хорошо выражена также в изменении состава пород рудного пласта. Главными минералами слагающих рудный пласт марганцевых пород являются андрадит, родонит, кариопилит, парсеттенсит, гематит, кальцит и кварц (табл. 9). Кроме того, в обогащенных вулканогенным материалом участках в значительных количествах присутствуют пьомонит, марганцевый эпидот и пумпеллиит-Mn. По соотношению ведущих минералов среди марганцевых пород выделяются пять разновидностей, связанных между собой постепенными переходами: b) родохрозит-кариопилит-тефроитовая, c) пумпеллиит-пьомонит-андрадит-кариопилитовая, d) гематит-кальцит-андрадит-кариопилитовая, e) кварц-родонит-андрадитовая, f) парсеттенсит-гематит-кварц-андрадитовая. Почти все разновидности (кроме b) обладают более или менее хорошо узнаваемыми реликтово-обломочными структурами, сходными со структурами вмещающих вулканомиктовых отложений. Угловатые или, реже, окатанные обломки вулканитов в марганцевых породах нацело замещены эпидотом, пье-

**Распределение минералов по главным разновидностям марганцевых пород
Биккуловского месторождения**

№	Минерал	Разновидности пород					
		подстилающие рудный пласт	слагающие рудный пласт				
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>
1	Медь	×				×	×
2	Кварц	■		×	●	●	■
3	Гематит	●		●	■	●	■
4	Гусманнит		●				
5	Якобит		●				
6	Магнетит	×		×			
7	Тефроит		■	●			×
8	Анрадит*	×		■	■	■	■
9	Пьомонит	●		■			●
10	Эпидот*	■		●		×	●
11	Пумпеллиит-Mg*	■					
12	Пумпеллиит-Fe*	●					
13	Пумпеллиит-Mn	■		■			●
14	Титанит*	●					×
15	Ильваит					×	
16	Йогансенит			●	●		●
17	Родонит				●	■	
18	Кариопилит	●	■	■	■	●	●
19	Широцулит	●		×			●
20	Парсеттенсит	■		●	●	●	■
21	Баннистерит (?)	×					
22	Неонокит		●	×			
23	Кальцит*	■	×	●	■	●	×
24	Родохрозит		■	×			
25	Барит		×				×
26	Апатит	×		×		×	×

Примечание. Буквами *a-f* отмечены разновидности пород: *a* – марганцовистые туффиты (парсеттенсит-пумпеллиит-эпидотовые породы); *b-f* – собственно руды: *b* – родохрозит-кариопилит-тефроитовая, *c* – пумпеллиит-пьомонит-андрадит-кариопилитовая, *d* – гематит-кальцит-андрадит-кариопилитовая, *e* – кварц-родонит-андрадитовая, *f* – парсеттенсит-гематит-кварц-андрадитовая.

монтитом, пумпеллиитом-Mn, андрадитом, родонитом, парсеттенситом, гематитом и другими минералами, а цементирующая масса сложена кариопилитом, гематитом, андрадитом и кварцем.

В распределении перечисленных разновидностей пород установлена латеральная зональность, типичная для месторождения в целом. В направлении с юга на север в пределах единого пласта происходит быстрое изменение состава марганцевых пород. Так, на южном, примыкающем к джасперитам, участке месторождения рудный пласт имеет очень неоднородное внутреннее строение, обусловленное неравномерным содержанием в исходных отложениях главных петрогенных элементов (Si, Al, Fe, Mn, Mg и Ca). Здесь выделяется, как минимум, пять разновидностей руд (*b-e*), часто сменяющих друг друга как по разрезу, так и по простиранию. Преобладают гематит-кальцит-андрадит-кариопилитовые и кварц-родонит-андрадитовые породы, их общее количество составляет около 70% от объема пласта. Количество тефрогенного вещества в марганцевых породах на южном участке относительно небольшое. В то же время по мере удаления от джасперитов состав марганцевоносных отложений быстро становится гомогенным. Уже в 100 м к северу от джасперитового тела в строении рудного пласта доминируют (около 90 об. %) парсеттенсит-гематит-кварц-андрадитовые породы, среди которых изредка встречаются мелкие линзы (около 1 м протяженностью и до 20 см мощностью) родохрозит-кариопилит-тефроитовых агрегатов. Далее на север рудное тело нацело сложено парсеттенсит-гематит-кварц-андрадитовыми породами. Одновременно в рудах резко возрастает содержание замещенной вулканокластиков.

В целом же южный и северный участки месторождения различаются не только по литологии продуктивных отложений, но и по составу слагающих рудный пласт марганцевых пород.

Другим примером месторождений, локализованных среди вулканомиктовых отложений, являются месторождение *Ниязгуловское-1*, а также более мелкие рудопроявления *Куру-Елга* и *Каин-Гыштау* (Гаврилов, 1972).

Тип 2: Марганцевые залежи, локализованные в отрыве от джасперитов
(дистальные отложения)

К месторождениям 2-го типа на Южном Урале относятся примерно два десятка объектов. Все они просты и однообразны по своему строению. Поэтому в качестве типичных примеров рассмотрим лишь два наиболее полно изученных месторождения.

Северо-Файзулинское месторождение локализовано в верхней части бугульгырского кремнистого горизонта. Продуктивная толща практически нацело сложена сургучно-красными яшмами, только местами наблюдаются редкие прослои (до 70 см мощностью) зеленых кремнистых пелитолитов, связанных с яшмами постепенными переходами. Толща смята в многочисленные мелкие складки, в результате чего ее истинную мощность точно оценить трудно, но очевидно, что она составляет не менее 30 м.

Марганцевые породы слагают два субпараллельных пласта, согласно залегающих в яшмах. Размеры пластов до 1 м по мощности и около 300 м по протяженности, расстояние между ними – 2.5 м. Границы марганцевых пород с яшмами чаще всего четкие, но иногда наблюдаются и постепенные переходы, реализуемые на коротком расстоянии (5–10 см). Пласты марганцевых пород обладают однородным внутренним строением, без ясно выраженной латеральной или вертикальной зональности. Они сложены гематит-браунит-кварцевыми породами, среди которых выделяются две текстурные разновидности: породы с неясно-, тонкополосчатыми до массивных текстурами, где браунит более или менее равномерно распределен в гематит-кварцевой матрице; яснополосчатые породы с ритмичным чередованием тонких (до 1 см мощностью) браунитовых и безрудных (яшмовых) прослоев. Кроме того, в отдельных горизонтах марганцевых пластов развиты небольшие (2–4 см в поперечнике) концентрически-зональные стяжения (конкреции) оксидов марганца (криптомелан, вернадит).

В качестве второстепенных и аксессуарных минералов в марганцевых породах установлены андрадит, йогансенит, эгирин, эгирин-авгит, родонит, ферривинчит, парсеттенсит, альбит, барит, кальцит и родохрозит. Большая часть второстепенных минералов сосредоточена в породах с яснополосчатой текстурой. В массивных разновидностях установлены лишь незначительные количества андрадита и йогансенита. Гипергенная минерализация представлена криптомеланом, вернадитом и несутитом.

Кусимовское месторождение расположено в 40 км к западу от г. Магнитогорск, на юго-восточной окраине пос. Кусимовский рудник. Оно относится к самым известным и часто упоминаемым в литературе марганцеворудным объектам Южного Урала. Детальная разведка месторождения проведена П. М. Постновым в 1933 г. и С. Х. Тумановым в 1938–1939 гг. В этот же период и позднее в 1940-е годы месторождение активно разрабатывалось. Сведения о геологическом строении месторождения приведены в монографиях А. Г. Бетехтина (1940, 1946) и затем без существенных изменений повторены в большом числе публикаций (Гаврилов, 1972; Варенцов, Рахманов, 1978; Рой, 1986; Овчинников, 1998, и др.). В 1990-х годах территория рудника была рекультивирована. Доступным для изучения сохранился лишь фрагмент северного участка месторождения (Брусницын, Папчинская, Нестеров, 2000).

Месторождение локализовано на восточной окраине Ирндыкской палеоостровной дуги (см. рис. 15). Марганцевоносными являются кремнистые отложения бугульгырского горизонта. Совместно с вмещающими вулканогенными и вулканогенно-осадочными породами кремнистая пачка собрана в узкую синклиналию складку субмеридионального простирания, западное крыло которой осложнено более мелкими складками и разрывными нарушениями (рис. 19 и 20). За счет складчатого строения видимая мощность кремнистой пачки на дневной поверхности увеличивается более чем в 2 раза и варьирует от 50 до 120 м. С севера на юг продуктивные отложения прослежены на расстояние около 500 м.

Рудоносная кремнистая пачка неоднородна по строению (рис. 21). В ее основании залегают джаспериты. В настоящее время они обнажены только в карьере северного участка, где слагают линзовидное тело с видимыми размерами 50 м по простиранию при мощности до 3 м. Но по данным С. Х. Туманова прерывистая цепочка джасперитовых линз («темно-красных массивных окварцованных яшм») зафиксирована в подножье кремнистой пачки практически на всем месторождении. Выше по разрезу джаспериты сменяются мощной толщей тонкополосчатых сургучно-красных яшм, иногда содержащих прослои кремнистых туффитов и алевролитов.

Марганцевая минерализация локализована преимущественно в яшмах или, значительно реже, на границе яшм с туффитами. Во всех случаях руды располагаются в значительном (более 5 м) страти-

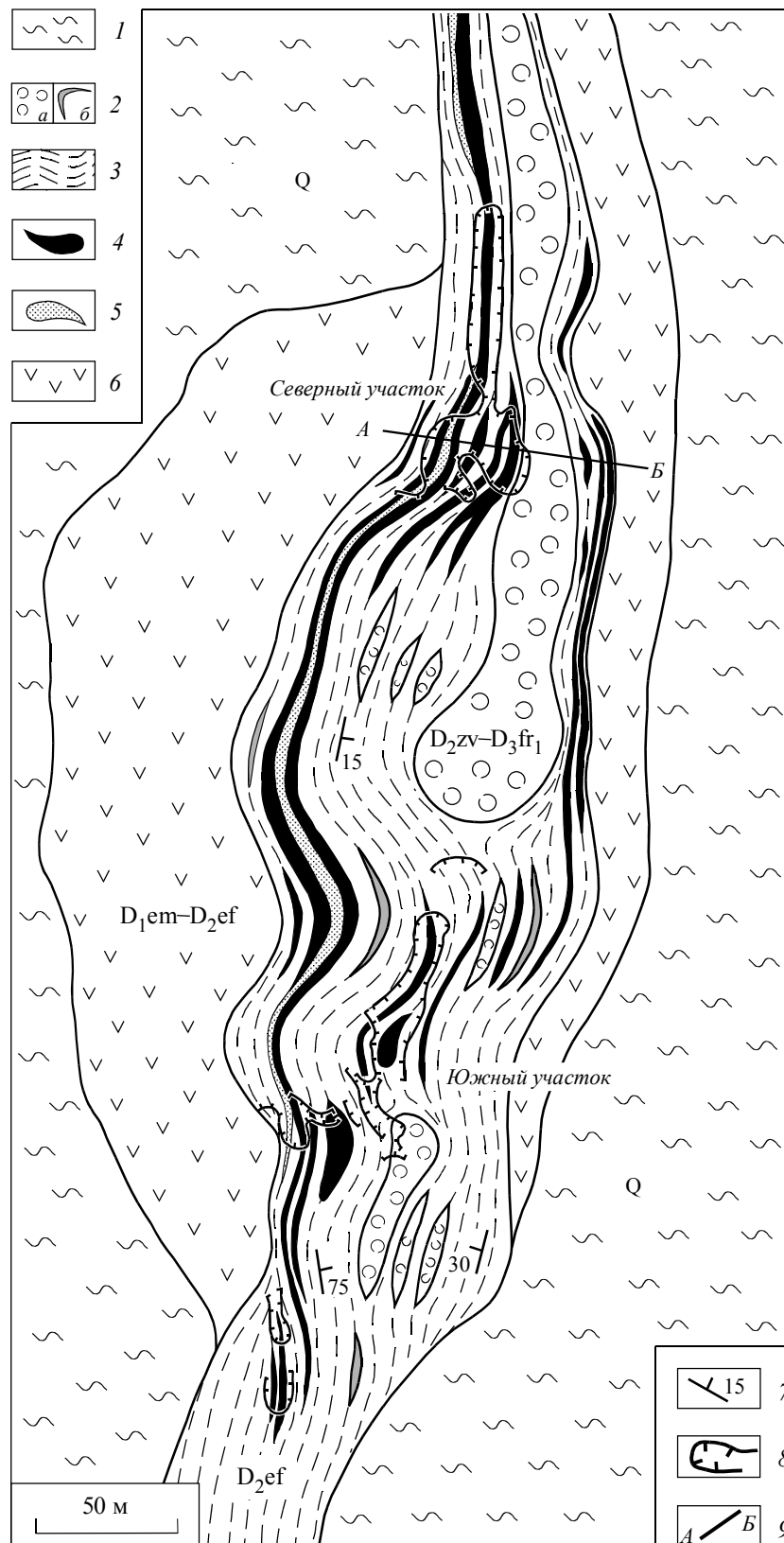


Рис. 19. Геологическая карта Кушимовского месторождения (по материалам С. Х. Туманова, 1939 г., с уточнениями) 1 – четвертичная система нерасчлененная (Q): песчаники, алевролиты, суглинки; 2–6 – девонская система: 2 – улугауская свита (D₂zv–D₃fr₁): а – вулканомиктовые песчаники, алевролиты, кремни, б – те же породы, внесштабное изображение; 3–5 – бутуглыгьгьский горизонт (D₂ef): 3 – нерасчлененная кремнистая пачка: джаспериты, яшмы, алевролиты, микрозернистые песчаники, 4 – рудоносные горизонты, 5 – кремнистый туффит; 6 – ирендкская свита (D₁em–D₂ef): порфириты андезит-базальтового состава, прослои кремнистых сланцев; 7 – элементы залегания; 8 – контуры карьеров; 9 – линия разреза, представленного на рис. 20.

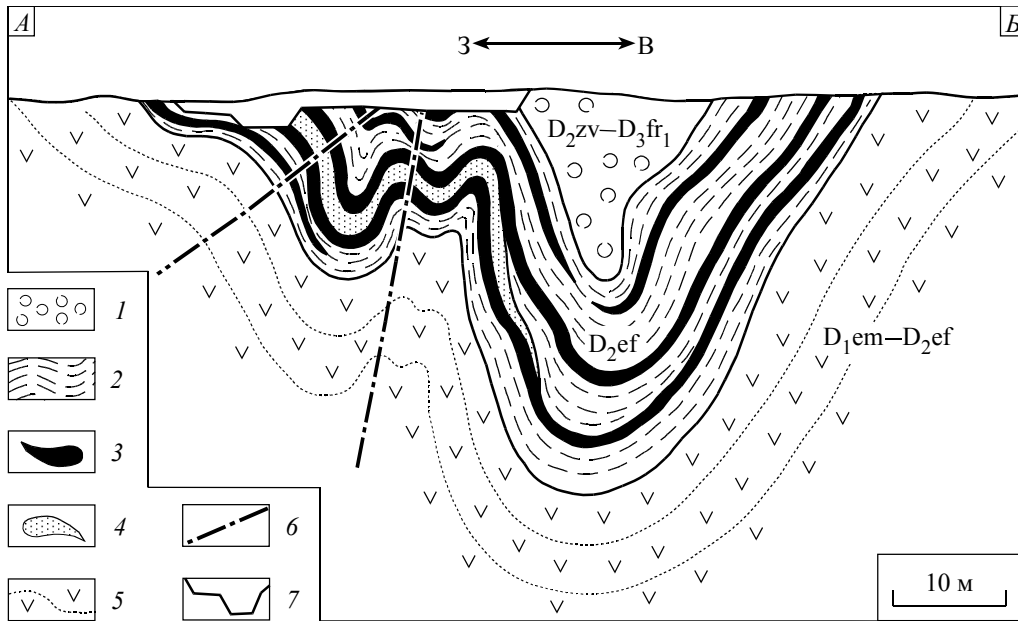


Рис. 20. Геологический разрез северного участка Кусимовского месторождения (по материалам С. Х. Туманова, 1939 г., с уточнениями)

1–5 – девонская система: 1 – улутауская свита ($D_{2zv}-D_{3fr_1}$): вулканомиктовые песчаники, алевролиты, кремни, 2–4 – бугулыгьрский горизонт (D_{2ef}): 2 – нерасчлененная кремнистая пачка: джаспериты, яшмы, алевролиты, микрозернистые песчаники, 3 – рудоносные горизонты, 4 – кремнистый туффит; 5 – ирендыкская свита ($D_{1em}-D_{2ef}$): андезит-базальты с прослоями кремнистых сланцев; 6 – разломы; 7 – контуры карьеров.

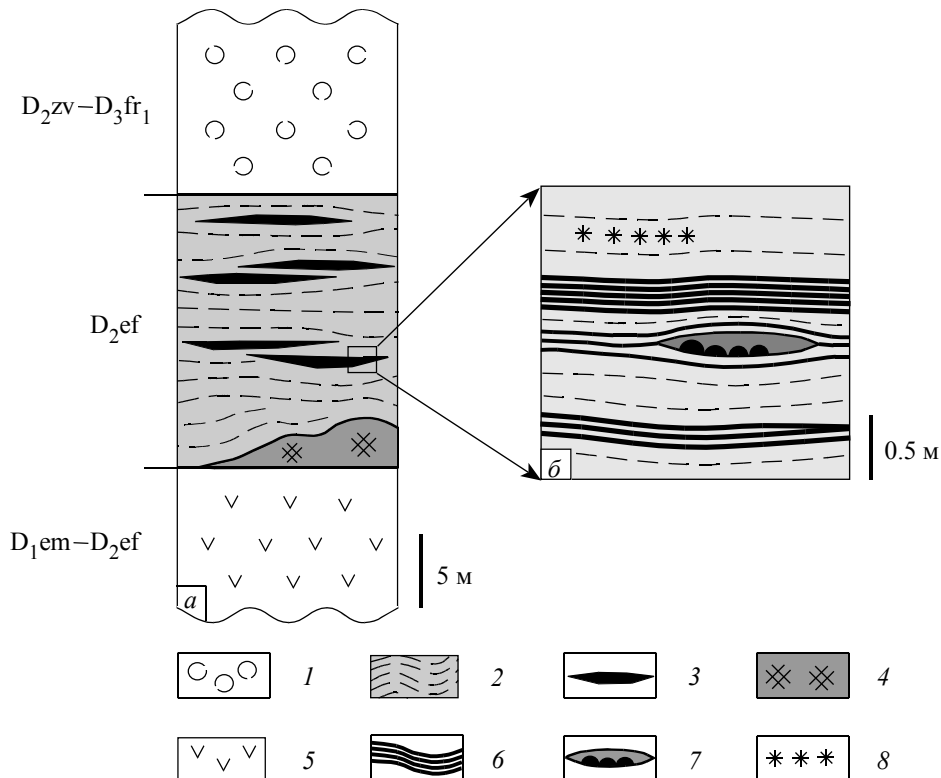


Рис. 21. Стратиграфическая колонка Кусимовского месторождения (а) и схема строения рудных горизонтов (б)
 1 – улутауская свита ($D_{2zv}-D_{3fr_1}$): вулканомиктовые песчаники, алевролиты, кремни; 2–4 – бугулыгьрский горизонт (D_{2ef}): 2 – яшмы, 3 – рудоносные горизонты нерасчлененные, 4 – джаспериты; 5 – ирендыкская свита ($D_{1em}-D_{2ef}$): порфириты андезит-базальтового состава, прослои кремнистых сланцев; 6–8 – разновидности марганцевых пород: 6 – тонкопосочатые браунит-кварцевые, 7 – конкреционные, массивные, прожилково-сетчатые браунит-пироксмангитовые (родонитовые), 8 – тонкодисперсная вкрапленность марганцевых оксидов и гидроксидов в яшмах.

графическом отрыве от джасперитов. На месторождении установлено несколько субпараллельных рудоносных горизонтов с максимальными размерами 1.5–2 м по мощности и до 500 м по простиранию.

В строении каждого из горизонтов принимают участие два типа марганцевых пород. Резко преобладающими являются яснополосчатые породы с чередованием браунитовых и существенно гематит-кварцевых (яшмовых) слойков. Мощность отдельных рудных и яшмовых слойков варьирует от нескольких миллиметров до 10 см, составляя в среднем около 0.5–1 см. Протяженность браунитовых слойков обычно изменяется от 3 до 50 см. Внутри продуктивных горизонтов марганцеворудные слои распределены незакономерно, но на флангах их количество и размеры отчетливо уменьшаются вплоть до полного исчезновения на границе рудоносных пачек. В яшмах, разделяющих рудные горизонты, иногда наблюдается тонкодисперсная вкрапленность оксидов и гидроксидов марганца. Таким образом, рудные тела не имеют четких резких границ, а связаны с вмещающими отложениями постепенными переходами. Второстепенные минералы в полосчатых гематит-браунит-кварцевых породах представлены пьмонтитом, родонитом, цельзианом и голландитом.

Вторая, значительно более редкая, разновидность марганцевых пород – это плотные браунит-родонитовые обособления с пятнистой, конкреционной, массивной, прожилково-сетчатой или брекчиевидной текстурой. В качестве второстепенных минералов в них установлены пироксмангит, пьмонтит, кариопилит, парсеттенсит, кальцит, родохрозит, кварц, гематит, среди аксессуарных – широзулит, цельзиан, барит и апатит. В пределах рудоносных горизонтов данные породы формируют небольшие (до 30 см мощностью и около 1 м по удлинению) четко обособленные тела линзовидной формы.

Предполагается, что полосчатые гематит-браунит-кварцевые породы основного объема рудных тел формируются за счет слоистых металлоносных осадков, а пятнистые браунит-родонитовые породы образуются на месте редких скоплений марганцевых конкреций. На других месторождениях Южного Урала браунит-родонитовые породы не обнаружены.

Глава 2 ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ МАРГАНЦЕВОНОСНЫХ МЕТАОСАДКОВ

Химический состав пород продуктивных пачек отражает соотношение в исходных осадках гидротермального, литогенного и биогенного вещества. В настоящее время для оценки относительного вклада каждой из этих составляющих широко используются различные варианты литохимических модулей. В основу их применения положено принимаемое подавляющим большинством исследователей представление о том, что главным источником алюминия и титана в пелагических осадках служит терригенный (и/или эдафогенный) материал, а избыточных относительно кларка концентраций железа и марганца – гидротермальные растворы.

Наиболее популярными являются титановый $[Fe+Mn]/Ti$ (модуль Страхова) и алюминиевый $Al/[Al+Fe+Mn]$ модули. По их значениям¹ современные глубоководные осадки и их древние литифицированные эквиваленты с некоторой долей условности делятся на такие группы (Бутузова, 1998; Гурвич, 1998, и др.): 1) «рудоносные» осадки, резко обогащенные элементами, поступающими в область седиментации с гидротермальными растворами ($[Fe+Mn]/Ti > 100$, $Al/[Al+Fe+Mn] < 0.1$); 2) металлоносные осадки, в составе которых принимают участие как терригенные, так и гидротермальные компоненты $[Fe+Mn]/Ti = 25-100$, $Al/[Al+Fe+Mn] = 0.1-0.5$; 3) «нормальные» осадки, сформированные без заметного участия гидротермального вещества $[Fe+Mn]/Ti < 25$, $Al/[Al+Fe+Mn] > 0.5$.

Используя эти критерии, рассмотрим химический состав марганцевых метаосадков Южного Урала. Детально геохимия отдельных месторождений Кызыл-Таш, Южно-Файзулинского и Биккуловского была детально охарактеризована в предыдущих работах (Брусницын, Старикова, Жуков, 2000; Старикова и др., 2004; Брусницын, Жуков, 2005; Брусницын и др., 2009). Здесь же кратко обобщим весь имеющийся материал.

Типичные химические составы пород продуктивных пачек приведены в табл. 1 и 2 и приложениях 1–8, средние содержания главных компонентов – в табл. 10 и 11. Анализ этих данных показывает, что составы марганцевых пород в проксимальных и дистальных отложениях заметно различаются (Брусницын, Жуков, 2010; Brusnitsyn, Zhukov, 2012).

В залежах 1-го типа (проксимальные отложения) химический состав марганцевых пород характеризуется широкими вариациями содержаний кремния ($SiO_2 = 10.50-65.30$ масс. %) и марганца ($MnO^{общ} = 13.40-72.20$ масс. %), а также алюминия, железа, магния, кальция и летучих компонентов (масс. %): $Al_2O_3 = 0.29-8.44$, $Fe_2O_3^{общ} = 0.58-28.30$, $MgO = 0.05-4.70$, $CaO = 1.00-28.30$, п.п.п. = $0.10-29.50$. Концентрации остальных петрогенных элементов (титана, натрия, калия и фосфора) в большинстве случаев составляют десятки доли процентов или находятся ниже пределов обнаружения методом рентгеноспектрального флуоресцентного анализа.

Значения индикаторных литохимических модулей ($[Fe+Mn]/Ti$, $Al/[Al+Fe+Mn]$) в марганцевых породах, как правило, соответствуют металлоносным или «рудоносным» осадкам. Доля литогенного вещества ($Al+Ti$) в марганцевых породах чаще всего существенно выше, чем в ассоциирующих с ними джасперитах. Как хорошо видно на классификационной диаграмме (рис. 22, а), фигуративные точки составов джасперитов группируются в узкое поле ($[Al+Ti] \cdot 100 < 1$), вытягивающееся вдоль оси $(Fe+Mn)$ в самом начале ее координат ($[Fe+Mn] \cdot 100 < 30$). В то же время составы марганцевых пород характеризуются широким разбросом и обычно более высокими общими содержаниями как гидротермальных ($[Fe+Mn] \cdot 100 = 20-100$), так и литогенных ($[Al+Ti] \cdot 100 = 0.5-17$) компонентов.

В отличие от джасперитов, являющихся почти исключительно железокремнистыми отложениями ($Mn/Fe = 0.01-0.40$), в марганцевых породах практически всегда присутствует заметное количество железа ($Mn/Fe = 0.7-127$). Причем оно (и соответственно величина отношения Mn/Fe) в марганцевых породах закономерно коррелирует с составом подстилающих их отложений. Так, среднее содержание Fe_2O_3 в джасперитах составляет 11 масс. %, а в залегающих на них марганцевых породах – 7 масс. % ($Mn/Fe = 11$). В железистых туффитах средние концентрации Fe_2O_3 равны 25.8 масс. %, в перекрывающих марганцевых породах (северный участок Биккуловского месторождения) – 19.4 масс. % ($Mn/Fe = 0.94$). Кремнистые алевролиты Южно-Файзулинского месторождения содержат в среднем 3.5 масс. % Fe_2O_3 , локализованные в их марганцевые породы – 1.5 масс. % ($Mn/Fe = 54.5$).

¹ В данной работе величины литохимических модулей даны в пересчете на атомные количества элементов.

Среднее содержание главных компонентов (масс. %) в марганцевых породах и вмещающих их силицитах

Компонент	Месторождения						
	Тип 1					Тип 2	
	Подтипы 1а и 1б ₁		Подтип 1б ₂			Яшмы ⁴	Марганцевые ³ породы
	Джаспериты		Марганцевые ² породы	Кремнистые алевролиты	Марганцевые ² породы		
	без андрадита ¹	с андрадитом				Яшмы ⁴	Марганцевые ³ породы
n = 18	n = 6	n = 33	n = 4	n = 16	n = 8	n = 12	
SiO ₂	87.39 ± 6.00	76.96 ± 5.44	35.64 ± 10.32	81.83 ± 5.44	33.24 ± 18.49	92.95 ± 2.34	60.83 ± 15.00
	75.40 – 97.20	72.20 – 86.75	13.30 – 61.30	76.50 – 87.80	10.50 – 65.30	89.60 – 95.70	28.20 – 76.90
Al ₂ O ₃	0.11 ± 0.11	0.45 ± 0.38	1.76 ± 1.74	8.03 ± 3.85	1.54 ± 1.38	1.30 ± 0.59	2.38 ± 1.52
	0.10 – 0.38	0.10 – 0.94	0.05 – 7.30	3.40 – 11.20	0.29 – 5.10	0.68 – 2.50	0.55 – 4.00
Fe ₂ O ₃ ^{общ}	11.45 ± 5.75	12.33 ± 3.31	7.05 ± 5.51	3.53 ± 0.63	1.54 ± 1.13	2.95 ± 0.89	2.30 ± 2.21
	2.30 – 23.70	7.10 – 16.00	0.88 – 22.80	2.90 – 4.40	0.58 – 3.80	1.32 – 4.40	0.77 – 8.70
MnO ^{общ}	0.21 ± 0.23	1.95 ± 1.29	35.72 ± 12.43	0.75 ± 0.78	45.43 ± 17.90	0.51 ± 0.57	27.20 ± 14.96
	0.02 – 0.93	0.65 – 3.50	13.40 – 71.00	0.25 – 1.90	16.90 – 72.20	0.13 – 1.80	12.40 – 63.60
MgO	0.24 ± 0.34	0.29 ± 0.47	0.74 ± 0.62	0.73 ± 0.17	1.95 ± 1.25	0.55 ± 0.50	0.46 ± 0.70
	0.10 – 1.20	0.10 – 1.24	0.05 – 2.90	0.53 – 0.95	0.69 – 4.70	< 0.05 – 1.50	< 0.05 – 2.40
CaO	0.13 ± 0.10	7.63 ± 2.15	12.90 ± 6.68	1.59 ± 1.25	2.39 ± 1.40	0.44 ± 0.41	2.03 ± 1.34
	0.01 – 0.38	4.85 – 9.50	1.60 – 28.30	0.51 – 3.00	1.00 – 7.00	0.04 – 0.96	0.20 – 3.94
п.п.п.	0.32 ± 0.16	0.35 ± 0.23	5.00 ± 4.24	1.84 ± 1.00	11.94 ± 6.50	0.84 ± 0.44	3.37 ± 2.81
	0.10 – 0.81	0.17 – 0.78	0.97 – 20.20	0.56 – 3.00	4.69 – 29.50	0.39 – 1.80	1.10 – 8.33
Mn/Fe	0.02 ± 0.02	0.18 ± 0.15	11.45 ± 12.21	0.26 ± 0.27	54.51 ± 43.34	0.20 ± 0.23	22.62 ± 21.97
	0.01 – 0.08	0.01 – 0.41	0.72 – 53.19	0.06 – 0.65	6.55 – 127.11	0.02 – 0.73	1.60 – 84.51

Примечания. В числителе приведены средние содержания компонентов ± стандартное отклонение, в знаменателе – минимальное и максимальное содержание, n – число анализов. Месторождения: тип 1 – ассоциирующие с джасперитами (подтипы 1а и 1б₁ – марганцевые залежи локализованы в кровле джасперитовых тел (Кызыл-Таш, Казган-Таш, Уразовское, Кожаевское и Средне-Файзулинское); подтип 1б₂ – марганцевая залежь локализована на латеральном продолжении джасперитового тела (Южно-Файзулинское)); тип 2 – локализованные в отрыве от джасперитов (северный участок Южно-Файзулинского, Северо-Файзулинское, Ниязгуловское-2, Аюсазовское, Габдимовское, Кусимовское).

¹ Приведены данные для брекчиевидных джасперитов, слагающих основной объем силицитовых построек месторождения данного типа; массивные джаспериты, разделяющие рудные пласты, не рассматривались.

² Оксидно-карбонатно-силикатные породы основного объема рудных тел.

³ Оксидно-силикатные основного объема рудных тел (без учета редких браунит-родонитовых пород Кусимовского месторождения).

⁴ Приведены данные для яшм основного объема бугульгырского горизонта (для собственно рудоносных яшм); яшмы, развивающиеся на выклинивании кремнистой пачки, а также в кровле джасперитов не рассматривались.

Отмеченные особенности химического состава пород хорошо интерпретируются в рамках гидротермально-осадочной модели. Согласно ей рудные элементы накапливаются на разном расстоянии от гидротермального источника: железо и кремний – в его устье, а марганец – на некотором удалении. Постепенно оседая и накапливаясь на морском дне, тонкодисперсные минералы марганца неизбежно смешивались с нижележащими отложениями. Таким образом, происходила дифференциация железа и марганца и одновременное разбавление марганцевых илов веществом «фонового» осадков. Естественно, что с увеличением расстояния от гидротермального источника доля «фонового» литогенного материала в составе «рудноносных» отложений постепенно нарастает. Аналогичные закономерности выявлены на многих месторождениях марганца в других регионах (Bonatti e. a., 1976; Crerar e. a., 1982; Рой, 1985, и др.), а также гидротермальных полях современного океана (Лисицын, 1993; Bogdanov e. a., 1997; Богданов и др., 2006).

В разрезе месторождений при переходе от гематит-кварцевых джасперитов к гематит-андрадит-кварцевым джасперитам и затем марганцевым породам происходит увеличение содержания кальция (рис. 23). В осадок кальций мог поступать из нескольких источников: гидротермальных растворов, «фонового» осадков и придонной морской воды. Скорее всего, основная часть кальция привносилась в область седиментации гидротермальными растворами. В пользу этого свидетельствуют несколько аргументов: 1) вмещающие и перекрывающие месторождения толщи не содержат прослоев карбонатных пород, поступление же кальция с вулканогенным материалом должно сопровождаться адекватным увеличением концентраций в породах титана, алюминия и магния, чего на самом деле не наблюдается; 2) содержание кальция в марганцевых отложениях убывает по мере их удаления от джасперитов; в марганцевых породах, залегающих на джасперитах, средние концентрации CaO составляют

Среднее содержание главных компонентов (масс. %) в марганцевых породах и вмещающих их вулканомиктовых отложениях

Компонент	Месторождения					
	Подтип 1в (Биккуловское)					Подтип 1а (Уразовское)
	Туффиты	Железистые туффиты	Марганцовистые туффиты	Марганцевые породы ¹		Марганцовистые туффиты
				Южный участок	Северный участок	
<i>n</i> = 9*	<i>n</i> = 3	<i>n</i> = 5	<i>n</i> = 13	<i>n</i> = 3	<i>n</i> = 4	
SiO ₂	$\frac{53.87 \pm 8.27}{36.60 - 64.30}$	$\frac{48.40 \pm 9.59}{39.90 - 58.80}$	$\frac{43.36 \pm 7.69}{35.30 - 55.50}$	$\frac{38.55 \pm 10.73}{24.40 - 60.80}$	$\frac{41.20 \pm 3.38}{39.10 - 45.10}$	$\frac{53.68 \pm 8.85}{40.80 - 60.90}$
TiO ₂	$\frac{0.45 \pm 0.16}{0.23 - 0.72}$	$\frac{0.34 \pm 0.05}{0.29 - 0.37}$	$\frac{0.56 \pm 0.15}{0.46 - 0.82}$	$\frac{0.09 \pm 0.12}{0.02 - 0.41}$	$\frac{0.20 \pm 0.08}{0.16 - 0.29}$	$\frac{0.65 \pm 0.42}{0.03 - 0.94}$
Al ₂ O ₃	$\frac{17.76 \pm 2.01}{13.70 - 20.00}$	$\frac{8.66 \pm 3.53}{6.16 - 12.70}$	$\frac{14.20 \pm 1.81}{12.10 - 16.10}$	$\frac{2.24 \pm 2.08}{0.60 - 8.44}$	$\frac{5.35 \pm 0.15}{5.21 - 5.51}$	$\frac{14.18 \pm 2.52}{12.50 - 17.90}$
Fe ₂ O ₃ ^{общ}	$\frac{6.81 \pm 2.07}{5.18 - 10.80}$	$\frac{25.80 \pm 4.31}{22.60 - 30.70}$	$\frac{8.37 \pm 3.50}{5.24 - 14.00}$	$\frac{10.74 \pm 6.50}{2.93 - 28.30}$	$\frac{19.43 \pm 1.50}{17.70 - 20.40}$	$\frac{8.13 \pm 1.90}{6.00 - 10.60}$
MnO ^{общ}	$\frac{0.62 \pm 0.32}{0.67 - 1.40}$	$\frac{3.53 \pm 1.01}{2.62 - 4.61}$	$\frac{11.75 \pm 7.05}{2.21 - 18.50}$	$\frac{28.68 \pm 12.36}{15.50 - 64.40}$	$\frac{16.07 \pm 2.63}{14.50 - 19.10}$	$\frac{3.65 \pm 0.79}{2.60 - 4.50}$
MgO	$\frac{5.48 \pm 1.60}{3.56 - 7.74}$	$\frac{2.21 \pm 0.60}{1.72 - 2.88}$	$\frac{2.35 \pm 0.49}{1.73 - 3.06}$	$\frac{1.51 \pm 0.22}{1.25 - 1.98}$	$\frac{1.59 \pm 0.09}{1.50 - 1.68}$	$\frac{1.70 \pm 1.20}{1.10 - 3.50}$
CaO	$\frac{4.17 \pm 5.20}{1.00 - 17.40}$	$\frac{8.19 \pm 3.11}{5.79 - 11.70}$	$\frac{14.40 \pm 3.60}{10.70 - 20.20}$	$\frac{13.56 \pm 5.80}{1.48 - 22.80}$	$\frac{13.17 \pm 2.81}{10.20 - 15.80}$	$\frac{14.33 \pm 1.96}{12.90 - 17.20}$
K ₂ O	$\frac{2.38 \pm 1.41}{1.00 - 4.60}$	0.10	$\frac{0.30 \pm 0.19}{0.19 - 0.50}$	$\frac{0.13 \pm 0.05}{0.08 - 0.21}$	$\frac{0.24 \pm 0.05}{0.20 - 0.29}$	<0.01
P ₂ O ₅	$\frac{0.09 \pm 0.05}{< 0.05 - 0.18}$	$\frac{0.25 \pm 0.31}{0.06 - 0.61}$	$\frac{0.19 \pm 0.19}{0.08 - 0.53}$	$\frac{0.07 \pm 0.02}{< 0.05 - 0.10}$	$\frac{0.20 \pm 0.04}{0.16 - 0.23}$	$\frac{0.19 \pm 0.16}{< 0.05 - 0.37}$
п.п.п.	$\frac{5.89 \pm 4.03}{3.60 - 16.40}$	$\frac{2.51 \pm 1.09}{1.55 - 3.70}$	$\frac{4.53 \pm 1.52}{3.42 - 7.15}$	$\frac{4.39 \pm 3.21}{< 0.10 - 11.80}$	$\frac{2.43 \pm 0.37}{2.08 - 2.82}$	$\frac{3.18 \pm 0.74}{2.30 - 4.10}$
Mn/Fe	$\frac{0.10 \pm 0.04}{0.06 - 0.18}$	$\frac{0.07 \pm 0.03}{0.04 - 0.10}$	$\frac{0.19 \pm 0.11}{0.03 - 0.31}$	$\frac{4.98 \pm 6.34}{1.05 - 24.78}$	$\frac{0.94 \pm 0.24}{0.80 - 1.22}$	$\frac{0.51 \pm 0.03}{0.48 - 0.54}$

Пр и м е ч а н и я. В числителе приведены средние содержания компонентов \pm стандартное отклонение, в знаменателе – минимальное и максимальное содержание, *n* – число анализов. Месторождения: тип 1 – ассоциирующие с джасперитами (подтип 1в – марганцевые залежи локализованы на латеральном продолжении джасперитов среди вулканомиктовых отложений; подтип 1а – марганцевые залежи локализованы в кровле джасперитовых тел, приведены данные для пород, перекрывающих рудоносную залежь).

* Приведены данные, рассчитанные по анализам образцов Бк-28 и Бк-29 Биккуловского месторождения и еще семи анализам аналогичных пород месторождения Кызыл-Таш, заимствованным из работы Е. В. Стариковой с соавторами (Старикова и др., 2004); в анализах присутствует натрий, среднее содержание Na₂O 2.18 \pm 1.19 масс. %, минимальное – 1.00 масс. %, максимальное – 4.60 масс. %.

¹ Оксидно-карбонатно-силикатные породы основного объема рудного тела.

13 масс. %, а в породах, локализованных на удалении от джасперитов (Южно-Файзулинское месторождение), они снижаются в среднем до 2.4 масс. %; 3) кальций – характерный элемент субмаринных гидротермальных растворов; здесь его концентрация примерно в 5 раз выше, чем в морской воде (Гурвич, 1998; Гричук, 2000; Богданов и др., 2006). Аутигенные кальцит, арагонит, ангидрит и другие минералы кальция очень широко развиты в областях разгрузки растворов различной температуры. Более того, в 2001 г. в пределах Срединно-Атлантического хребта обнаружено гидротермальное поле Лост Сити, полностью сложенное карбонатными постройками высотой до 60 м (Леин, 2004; Богданов и др., 2006).

Исходя из сказанного, мы полагаем, что кальций поступал в зону рудоотложения преимущественно в составе гидротермальных растворов. Осаждение этого элемента происходило преимущественно в карбонатной форме и могло быть вызвано несколькими причинами, например снижением давления или возрастанием в области седиментации концентрации углекислоты, продуцируемой биогенными процессами. Последнее подтверждается результатами изучения изотопного состава углерода карбонатов из марганцевых руд (Кулешов, Брусницын, 2005; Брусницын и др., 2009).

В залежах 2-го типа (дистальные отложения) химический состав марганцевых пород прост и однообразен. Главными компонентами являются кремний и марганец (в масс. %: SiO₂ = 28.20–76.90, MnO^{общ} = 12.40–63.60, SiO₂ + MnO^{общ} \approx 90), причем первый чаще всего преобладает. Содержание

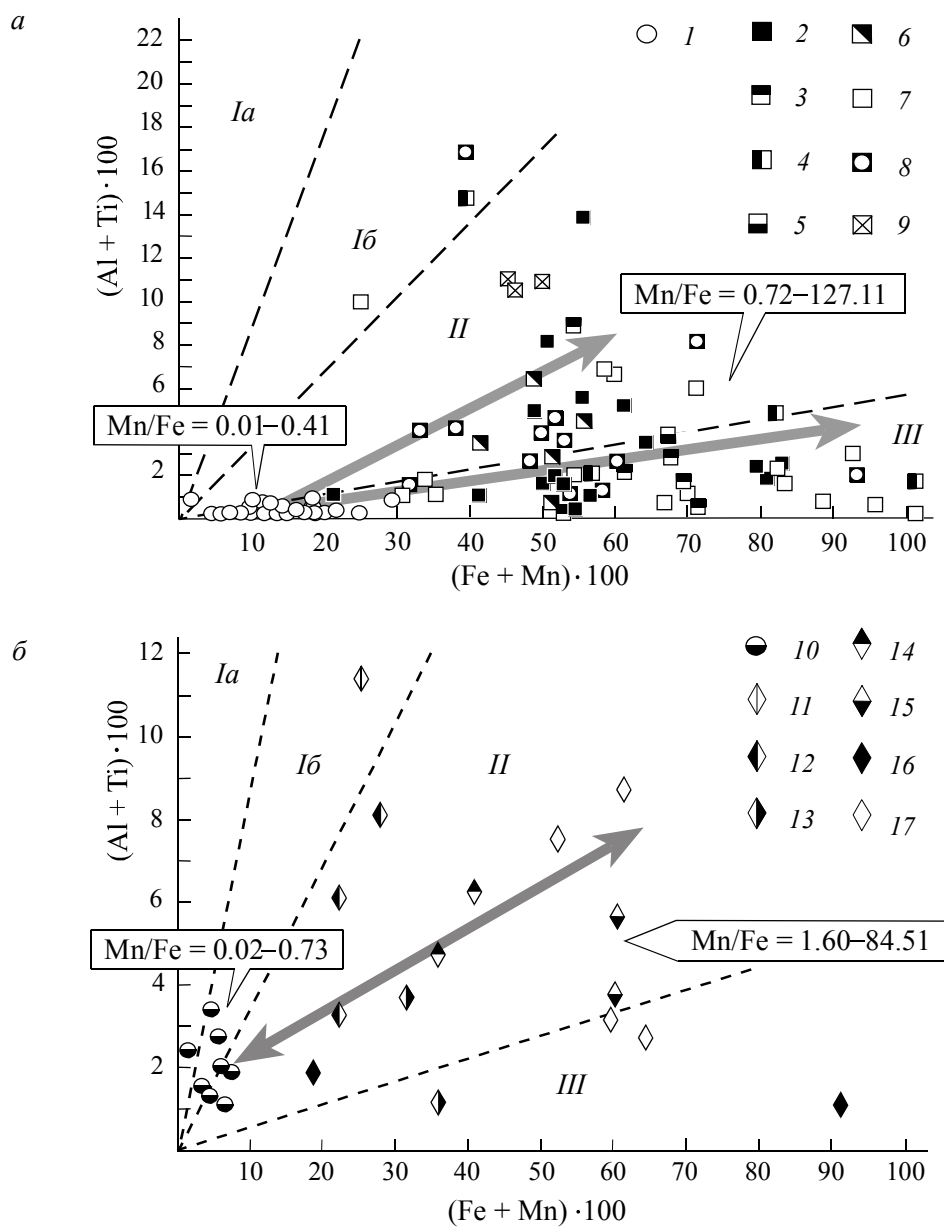


Рис. 22. Соотношение литогенных (Al, Ti) и гидротермальных (Fe, Mn) компонентов в силицитах и марганцевых породах из залежей 1-го (а) и 2-го (б) типов

1 – джаспериты, 2–8, 9, 11–17 – марганцевые породы из месторождений: 2 – Кызыл-Таш, 3 – Казган-Таш, 4 – Кожаевское, 5 – Средне-Файзулинское, 6 – Уразовское, 7 – Южно-Файзулинское (южный участок), 8, 9 – Биккуловское (8 – южный участок, 9 – северный участок), 11 – Южно-Файзулинское (северный участок), 12 – Северо-Файзулинское, 13 – Ниязгуловское-2, 14 – Аюсазовское, 15 – Габдимовское, 16, 17 – Кусимовское (16 – гематит-браунит-кварцевые породы основного объема рудных залежей, 17 – браунит-родонитовые породы небольших линзовидных тел); 10 – яшмы. I–III – поля осадочных пород с различными соотношениями литогенных и гидротермальных компонентов: I – осадочные породы (а – с резким преобладанием литогенного материала, б – с примесью гидротермального материала), II – гидротермально-осадочные породы, «металлоносные осадки», III – гидротермально-осадочные породы с резким преобладанием гидротермального материала, «рудноносные осадки». Границы полей даны по Е. В. Зайковой (1991), но в пересчете для содержаний компонентов в атомных количествах. Простыми стрелками показаны направления вертикальной и/или латеральной зональности залежей 1-го типа (от основания рудоносных залежей к их флангам), двойной стрелкой – ритмичное изменение состава марганцевоносных пачек в залежах 2-го типа.

алюминия, железа, магния, кальция и п.п.п. в несколько раз меньше (в масс. %): $Al_2O_3 = 0.55-4.00$, $Fe_2O_3^{общ} = 0.77-8.70$, $MgO = < 0.05-2.40$, $CaO = 0.20-3.94$, п.п.п. = 1.10–8.33. Концентрации титана, натрия, калия и фосфора, как правило, не превышают десятых процента.

В отличие от залежей 1-го типа в данном случае соотношения индикаторных элементов в марганцевых породах редко отвечают критериям «рудноносных» осадков. По значению индикаторных литохимических модулей ($[Fe+Mn]/Ti$, $Al/[Al+Fe+Mn]$ и др.) основная масса марганцевых пород, так же как и вмещающих их яшм, сопоставима с металлоносными осадками (см. рис. 22, б). Значение

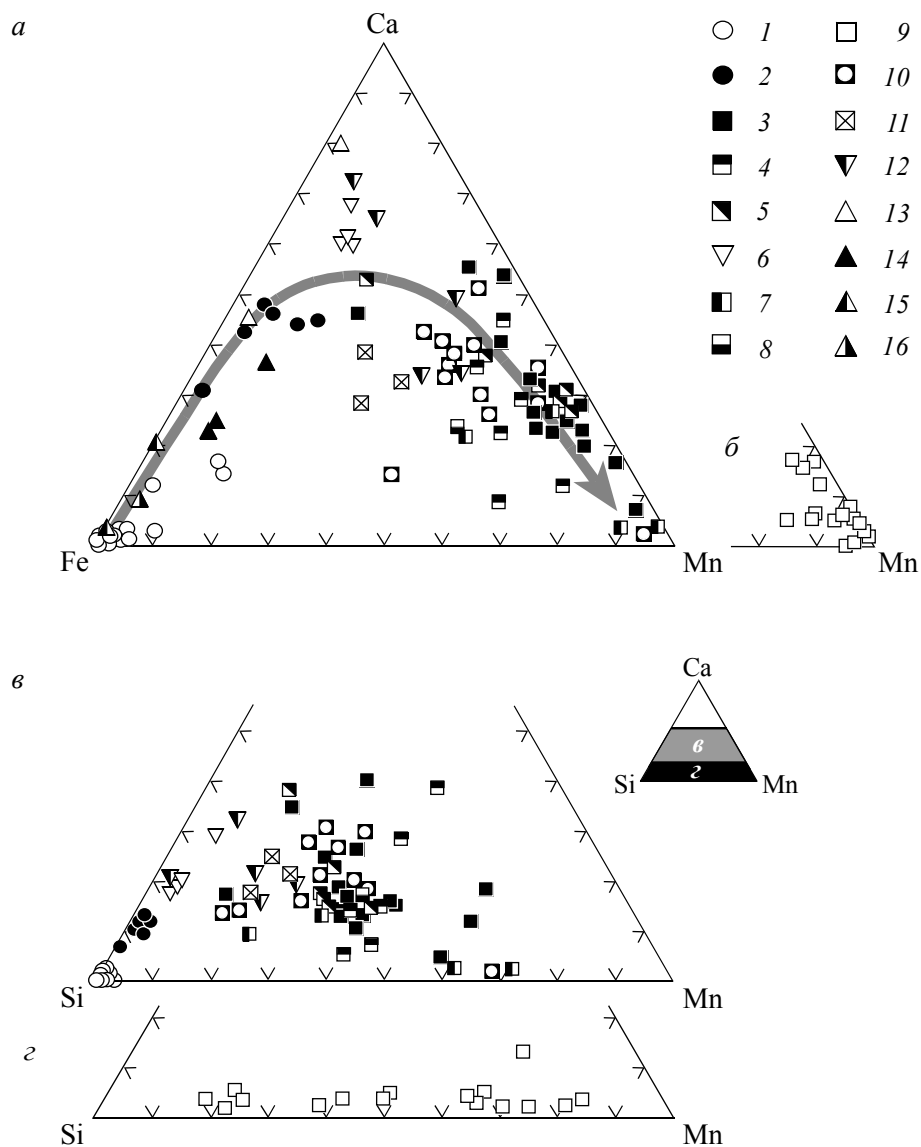


Рис. 23. Соотношение кальция, железа и марганца (*a* и *б*) и кальция, кремния и марганца (*в* и *з*) в породах марганцевых месторождений Южного Урала

a и *в* – диаграммы для месторождений, в которых марганцевые породы перекрывают железистые отложения (подтипы 1а, 1б₁ и 1б); *б* и *з* – диаграммы для пород Южно-Файзулинского месторождения, где марганцевые породы локализованы в кремнистых алевролитах (подтип 1б₂). 1, 2 – джаспериты: 1 – гематит-кварцевые, 2 – гематит-андрадит-кварцевые; 3–12 – марганцевые породы месторождений: 3 – Кызыл-Таш, 4 – Казган-Таш, 5, 6 – Уразовское (5 – основного объема рудного тела, 6 – перекрывающие рудный пласт марганцовистые туффиты), 7 – Кожаевского, 8 – Средне-Файзулинского, 9 – Южно-Файзулинского, 10–12 – Биккуловского (10 – породы рудного пласта южного участка, 11 – породы рудного пласта северного участка, 12 – марганцовистые туффиты южного участка); 13–16 – вмещающие породы Биккуловского месторождения: 13 – туффиты, 14 – железистые туффиты, 15, 16 – яшмо-туффиты, перекрывающие рудный пласт (15 – южного участка, 16 – северного участка). Стрелкой показано направление вертикальной и латеральной зональности месторождений (от основания рудоносных залежей к их кровле), формирующейся в фазе активной гидротермальной деятельности при образовании (росте) рудоносных отложений.

Mn/Fe в продуктивных пачках мало меняется по латерали, а в разрезе ритмично колеблется от 0.02–0.73 (в среднем 0.20) в яшмах до 1.60–84.51 (в среднем 22.62) в марганцевых породах. Причем изменение величины Mn/Fe обусловлено главным образом колебаниями концентраций марганца при почти постоянном содержании железа. Доля литогенного вещества (Al+Ti) в марганцевых породах выше, чем в яшмах. Это указывает на то, что накопление марганцевых илов происходило в условиях относительного снижения гидротермальной активности.

По сравнению с яшмами марганцевые породы обладают примерно в 5 раз более высокими содержаниями кальция. Как правило, одновременно с кальцием в рудах возрастают концентрации Титана и алюминия. Отсюда следует, что, по крайней мере, одним из источников кальция служили «фоновые» литогенные осадки. На Кусимовском месторождении установлена редкая разновидность браунит-

родонитовых пород с содержанием кальция до 19.80 масс. % СаО. В данном случае, скорее всего, кальций накапливался в осадке в составе биогенного карбоната. На это указывает изотопно-легкий «биогенный» состав углерода кальцита.

Некоторые марганцевые породы Южно- и Северо-Файзулинского месторождений отличаются аномально высокими содержаниями натрия (до 3.50 масс. % Na₂O), концентрирующемся в составе щелочных амфиболов, пироксенов и альбита. Геологическая обстановка здесь не предполагает привноса натрия из каких-либо внешних (например глубинных) по отношению к рудной залежи источников. В рудах отсутствуют признаки наложенной метасоматической переработки щелочнометалльными растворами. В районе нет интрузивных комплексов, способных генерировать подобные флюиды. Установленные на месторождении тектонические нарушения не сопровождаются ореолами щелочной минерализации. Последняя развивается в виде небольших согласных линз, развивающихся в марганцевых пластах вне зависимости от зон деформаций. Из приведенных наблюдений следует вывод: повышенные концентрации натрия в марганцевых отложениях обусловлены не поздними эпигенетическими преобразованиями рудных залежей, а связаны с особенностями химического состава самих марганцевых пород и, скорее всего, сформировались еще на этапах седиментации и диагенеза.

В рудоносном осадке натрий мог накапливаться, как минимум, в двух формах. Во-первых, в минеральной, например, в виде бёрнессита Na₄Mn₁₄O₂₇·9H₂O, магадиита Na(Si₇O₁₃)(OH)₃·4H₂O или в смектитах. Во-вторых, в растворенной – в составе захороненной в осадках морской воды. Первый вариант кажется предпочтительней, поскольку бёрнессит является одним из типичных минералов гидротермальных корок современного океана. Второй вариант подтвердить труднее, но исключать полностью нельзя. Его реализация возможна при наличии в осадке бронирующих, плохо проницаемых глинистых слоев, препятствующих полному удалению морской воды в ходе диагенетического уплотнения марганцевоносных отложений. Не случайно на Южно- и Северо-Файзулинском месторождениях щелочная минерализация приурочена к слоям, обогащенным алюминием, а также типичным элементом соленой морской воды – магнием.

В целом по строению разреза и химическому составу пород марганцевоносные яшмовые пачки Южного Урала сходны с металлоносными осадками, накопившимися в крупных понижениях морского дна: троговых участках рифтовых долин, вулканических кальдерах и т. п. Эти депрессии служат естественными геоморфологическими ловушками для гидротермального рудного вещества. Кроме того, благодаря вертикальному изменению состава придонной воды, в них нередко хорошо проявлены процессы фракционирования металлов, приводящие к образованию слоев, обогащенных либо железом, либо марганцем. Среди известных нам современных примеров наиболее близкими к южноуральским отложениям являются дифференцированные марганец-железосиликатные илы впадин, например Тетис, в Красном море (Бутузова, 1998, и др.). Металлоносные осадки, формирующиеся не в замкнутых котловинах, а на открытых участках морских бассейнов, как правило, характеризуются слабо выраженной дифференциацией марганца от железа (Гурвич, 1998, и др.). Обычно они имеют смешанный железомарганцевый состав с преобладанием железа.

Глава 3 МИНЕРАЛОГИЯ МАРГАНЦЕВЫХ ПОРОД

Главные минеральные ассоциации

В марганцевых породах четко выделяются следующие группы минеральных ассоциаций, различающиеся по составу, характеру локализации и условиям генезиса: 1) ассоциации пород основного объема залежей, образовавшиеся в ходе захоронения и регионального метаморфизма рудоносных отложений; 2) ассоциации сегрегационных и метасоматических прожилков, выполняющих системы поздних тектонических трещин; 3) ассоциации приповерхностных гипергенных минералов.

Ассоциации пород основного объема залежей

Метаморфизованные марганценовые осадки – метаманганолиты² – представляют собой мелкозернистые образования неоднородного строения и состава (фото 2 и 3). Текстуры пород чаще всего линзовидно-полосчатые, слоистые, пятнистые (брекчиевидные, конкреционные), встречаются также реликтовые вулканокластические (от тонко- до грубообломочных) и массивные. Структуры микрозернистые мозаичные, гранобластовые, фибробластовые, сноповидные, пелитоморфные, колломорфные, глобулярные, сферолитовые, местами реликтово-органогенные и др.

В составе метаманганолитов установлено 62 минеральных вида (табл. 12), которые распространены неодинаково. Обычно на месторождениях диагностируется по 25–30 минералов, из которых не более 6–8 относятся к породообразующим (каждый слагает не менее 5% от объема породы), остальные относятся к второстепенным (1–5 об. %) или акцессорным фазам (< 1 об. %). В качестве главных минералов чаще всего встречаются кварц, гематит, гаусманнит, браунит, тефроит, андрадит, эпидот, родонит, кариопилит, кальцит и родохрозит. Различные варианты распределения этих минералов в объеме рудных залежей определяют петрографический облик месторождений.

На практике конкретную горную породу целесообразно называть по 2–4 главным минералам, которые обычно перечисляются в порядке увеличения их содержания (в об. %), например кварц-родонитовая, гематит-браунит-кварцевая и т. п. Такой способ прост и дает ясное представление о составе породы. Но минералогия марганцевых залежей может быть достаточно пестрой, быстро изменяющейся от слоя к слою. Поэтому при характеристике месторождений, как правило, приходится использовать несколько «элементарных» названий, соответствующих породам различного состава. В частности, на месторождениях Южного Урала выделяются до 9 минералогических разновидностей марганцевых пород. Причем в их распределении и особенностях взаимоотношений друг с другом существуют определенные закономерности.

Прежде всего метаманганолиты подразделяются на два минералогических типа: оксидно-карбонатно-силикатный и оксидно-силикатный. Ключевые различия между ними обусловлены доминирующей степенью окисления марганца и, следовательно, минеральными формами его накопления. Кроме того, они резко отличаются по содержанию марганцевых карбонатов.

Оксидно-карбонатно-силикатные (или по другой терминологии «восстановленные» (Mottana, 1986; Брусницын, 2007, и др.)), метаманганолиты характерны для месторождений I-го типа

² Ранее в качестве обобщающего названия для марганцевых пород экзогенного происхождения большой группой авторов был предложен удачный термин «манганолиты» (Систематика..., 1998). По аналогии с ним для любых метаморфизованных отложений независимо от их состава мы предлагаем использовать термин «метаманганолиты». Другие авторы для этой же цели применяют термин «гондиты», что не совсем корректно. Изначально гондитами были названы существенно кварц-сплессартиновые породы, содержащие в переменном количестве родонит, пироксмангит, браунит, марганцевые пироксены, амфиболы и оксиды (Fermor, 1909; Рой, 1986). Одновременно была выделена «гондитовая формация», т. е. ассоциация собственно кварц-сплессартиновых пород с локализованными в них пластами и линзами оксидных, а также некоторых других типов марганцевых руд. И лишь значительно позднее некоторые исследователи стали использовать термин «гондиты» в более широком значении – как синоним метаморфизованных марганцевых отложений любого состава (Varentsov, 1964; Михайлов, Колокольцев, 1978; Лукошков, 1983; Плетнев, 1995а, 1995б, и др.). В результате термин «гондит» потерял конкретное значение и не всегда ясно, что именно под ним подразумевается: конкретная порода, определенная формация или метаморфизованные марганцевые отложения вообще.

Минералы марганцевых пород Южного Урала

№	Минерал	Формула	Месторождение											
			Тип 1							Тип 2				
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
<i>Простые вещества</i>														
1	Медь	Cu									+			
<i>Сульфиды и их аналоги</i>														
2	Галенит	PbS						+						
3	Алабандин	MnS						+						
4	Сфалерит	ZnS						+						
5	Молибденит	MoS ₂						+						
6	Халькопирит	CuFeS ₂		+		+	+							
7	Пентландит	Fe ₅ Ni ₄ S ₈						+						
8	Пирит	FeS ₂		+		+	+						+	
9	Арсенопирит	FeAsS						+						
10	Герсдорфит	NiAsS						+						
<i>Оксиды</i>														
11	Кварц	SiO ₂	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
12	Гематит	Fe ₂ O ₃	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
13	Пирофанит	MnTiO ₃	+		+	+	+							
14	Гаусманнит	Mn ²⁺ Mn ³⁺ ₂ O ₄	+				+	+						
15	Магнетит*	(Fe ²⁺ , Mn ²⁺)Fe ³⁺ ₂ O ₄	+	+						+				
16	Якобит	Mn ²⁺ Fe ³⁺ ₂ O ₄		+			+			+				
17	Голландит	Ba _{1-x} (Mn ³⁺ _{2-2x} Mn ⁴⁺ _{6+2x}) ₈ O ₁₆												+
<i>Силикаты и их аналоги</i>														
18	Браунит-I	Mn ²⁺ Mn ³⁺ ₆ (SiO ₄)O ₈										+	+	+
19	Тефроит	Mn ₂ (SiO ₄)	+	+		+	+			+				
20	Аллеганит	Mn ₅ (SiO ₄) ₂ (OH) ₂						+						
21	Риббеит	Mn ₅ (SiO ₄) ₂ (OH) ₂						+	+					
22	Лейкофеницит (?)	Mn ₇ (SiO ₄) ₃ (OH) ₂						+	+					
23	Андрадит*	(Ca,Mn) ₃ Fe ₂ (SiO ₄) ₃	+	+	+	+			+	+			+	
24	Спессартин	Mn ₃ Al ₂ (SiO ₄) ₃	+				+	+						
25	Гроссуляр	(Ca,Mn) ₃ Al ₂ (SiO ₄) ₃	+	+			+							
26	Пьемонтит	Ca ₂ Mn ³⁺ Al ₂ (SiO ₄)(Si ₂ O ₇)O(OH)	+		+	+	+			+				+
27	Эпидот*	(Ca,Mn ²⁺) ₂ FeAl ₂ (SiO ₄)(Si ₂ O ₇)O(OH)	+	+	+					+				
28	Пумпеллиит-Mg*	(Ca,Mn) ₂ MgAl ₂ (SiO ₄)(Si ₂ O ₇)(OH) ₂ · H ₂ O								+				
29	Пумпеллиит-Fe*	(Ca,Mn) ₂ FeAl ₂ (SiO ₄)(Si ₂ O ₇)(OH) ₂ · H ₂ O								+				
30	Пумпеллиит-Mn	Ca ₂ Mn ²⁺ Al ₂ (SiO ₄)(Si ₂ O ₇)(OH) ₂ · H ₂ O								+				
31	Манганаксинит	Ca ₂ Mn ²⁺ Al ₂ (BSi ₄ O ₁₅)(OH)	+		+	+								
32	Титанит	CaTi(SiO ₄)O				+	+			+				
33	Ильваит (?)	CaFe ²⁺ Fe ³⁺ (Si ₂ O ₇)O(OH)								+				
34	Йогансенит	CaMn(Si ₂ O ₆)								+			+	
35	Эгирин*	(Na,Mn)(Fe ³⁺ ,Mn)(Si ₂ O ₆)											+	
36	Эгирин-авгит*	(Na,Ca,Mn)(Fe ³⁺ ,Mg,Mn)(Si ₂ O ₆)					+					+	+	
37	Родонит	CaMn ₄ (Si ₅ O ₁₅)	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
38	Пироксмангит	MnMn ₆ (Si ₇ O ₂₁)		+				+						+
39	Манганбабингтонит	Ca ₂ Mn ²⁺ Fe ³⁺ (Si ₅ O ₁₄)(OH)	+		+									
40	Тремолит	(Ca,Mn ²⁺) ₂ (Mg,Mn ²⁺) ₅ (Si ₈ O ₂₂)(OH) ₂				+								
41	Актинолит*	(Ca,Mn ²⁺) ₂ (Mg,Fe ²⁺) ₅ (Si ₈ O ₂₂)(OH) ₂					+							
42	Ферривинчит*	(CaNa)(Mg,Mn ²⁺) ₄ Fe ³⁺ (Si ₈ O ₂₂)(OH) ₂									+	+		
43	Кариопилит	Mn ₅ (Si ₄ O ₁₀)(OH) ₆	+	+	+	+	+	+	+	+				+
44	Манганпиросмалиит	Mn ₈ (Si ₆ O ₁₅)(OH) ₁₀						+						
45	Бементит	Mn ₇ (Si ₆ O ₁₅)(OH) ₈					+							
46	Тальк*	(Mg,Mn) ₃ (Si ₄ O ₁₀)(OH) ₂		+				+						
47	Клинохлор*	(Mg,Mn) ₅ Al(Si ₃ AlO ₁₀)(OH) ₈						+		+				
48	Шамозит*	(Fe,Mn) ₅ Al(Si ₃ AlO ₁₀)(OH) ₈		+									+	
49	Алюминоселадонит*(?)	(K,Ba)AlMn(Si ₄ O ₁₀)(OH) ₂ O	+											
50	Флогопит* (?)	K(Mg,Mn) ₃ (Si ₃ AlO ₁₀)(OH) ₂						+						
51	Широцулит	KMn ₃ (Si ₃ AlO ₁₀)(OH) ₂		+						+				+
52	Парсеттенсит	KMn ₇ (Si ₉ AlO ₂₄)(OH) ₆ · nH ₂ O	+	+	+	+	+			+			+	+
53	Баннистерит (?)	(KCa)Mn ₂₀ (Si ₂₉ Al ₃ O ₇₆)(OH) ₁₆ · nH ₂ O		+			+			+				

№	Минерал	Формула	Месторождение												
			Тип 1							Тип 2					
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10			
54	Кумбсит	$KMn_{13}(Si_{17}AlO_{42})(OH)_{14}$				+									
55	Неонокит	$Mn(SiO_3) \cdot nH_2O$	+			+	+			+					
56	Альбит	$Na(Si_3AlO_8)$				+						+	+		
57	Цельзиан	$Ba(Si_2Al_2O_8)$													+
<i>Карбонаты</i>															
58	Кальцит*	$(Ca,Mn)(CO_3)$	+	+	+	+	+			+			+	+	
59	Родохрозит	$Mn(CO_3)$	+	+		+	+			+			+	+	
60	Кутнагорит	$CaMn(CO_3)_2$	+	+		+	+								
<i>Сульфаты</i>															
61	Барит	$Ba(SO_4)$	+	+	+	+				+	+			+	+
<i>Фосфаты</i>															
62	Апатит	$Ca_5(PO_4)_3(OH,F)$	+	+	+	+	+			+					+

П р и м е ч а н и е. В таблице не приведены гипергенные минералы. Знак вопроса поставлен у минералов, диагностика которых нуждается в уточнении. *Месторождения*: тип 1 (проксимальные залежи): 1 – Кызыл-Таш, 2 – Казган-Таш, 3 – Уразовское, 4 – Кожавское, 5 – Южно-Файзулинское (южный участок), 6 – Средне-Файзулинское, 7 – Биккуловское; тип 2 (дистальные отложения): 8 – Южно-Файзулинское (северный участок), 9 – Северо-Файзулинское, 10 – Кусимовское.

(проксимальные залежи). Эти породы сложены преимущественно силикатами и карбонатами двухвалентного марганца (тефроитом, родонитом, кариопилитом, родохрозитом и марганцевым кальцитом), а также андрадитом, кварцем, гематитом и гаусманнитом. Среди второстепенных минералов наиболее распространены гроссуляр, спессартин, эпидот, манганаксинит, йогансенит, клинохлор, парсеттенсит, магнетит и кутнагорит.

Образование различных ассоциаций этих минералов контролируется химическим составом пород (рис. 24). При этом сохранение в метаманганолитах типично осадочных структур и текстур свидетельствует о том, что соотношения петрогенных элементов (Mn, Fe, Ca, Mg, Al, Si и др.) унаследованы породами от исходных металлоносных отложений. Участки с максимальным содержанием марганца сложены гаусманнитом, родохрозитом и тефроитом. По мере снижения количества марганца и увеличения кремнезема в породе последовательно появляются кариопилит, родонит, парсеттенсит и, наконец, кварц. Повышенные концентрации кальция и железа способствуют образованию в тех же породах андрадита, кальцита, кутнагорита, гематита и магнетита. Присутствие глинистого материала (Al и Mg) обеспечивает появление в марганцевых породах гроссуляра, спессартина, клинохлора и некоторых других минералов. В отложениях, содержащих вулканогенное вещество (дополнительный источник одновременно Ca, Al, Fe, Mg и Ti), формируются парагенезисы с участием минералов групп эпидота и пумпеллиита, кроме того, иногда (Биккуловское месторождение) в значительных количествах устанавливаются йогансенит и титанит. Обычно примесь вулканокластики незначительна и сказывается только на распределении второстепенных и аксессуарных минералов. Но в ряде случаев содержание вулканогенного материала весьма значительно и сильно влияет как на структурно-текстурный облик пород, так и на их минералогию. Примерами подобных объектов служат Биккуловское и Уразовское месторождения.

Важно также отметить, что парагенезисы гематит–кварц и андрадит–гематит–кварц широко развиты и в марганцевых породах, и в тесно ассоциирующих с ними джасперитах. Таким образом, минеральные ассоциации джасперитов и марганцевых пород можно рассматривать как разные части единой системы Mn–Fe–Ca–Si: соответственно обогащенную, с одной стороны, железом и кремнием (\pm кальций), и с другой – марганцем и кремнием (\pm кальций).

Особый интерес представляют минеральные ассоциации марганцевых пород Южно-Файзулинского месторождения (рис. 24, в), где основной объем рудной залежи локализован среди кремнистых алевролитов на небольшом удалении от джасперитов. Из-за низких концентраций кальция и железа в марганцевых породах здесь не образуется андрадит, а гематит, кутнагорит и кальцит присутствуют в очень небольшом количестве. Цепочечные силикаты представлены преимущественно низкокальциевым минералом – пироксмангитом, родонит же относится к второстепенным фазам. Кроме того, одним из породообразующих минералов здесь является риббит, а среди второстепенных диагностирован его полиморфный аналог – аллеганит. Другая особенность южнофайзулинских пород заключается в многообразии ассоциаций родохрозита. Этот карбонат встречается в тесных сростаниях со всеми минералами. Для графического отображения данного факта на диаграмму состав–парагенезис наряду с марганцем, кремнием и кальцием необходимо дополнительно включать углерод. Наконец, на Южно-

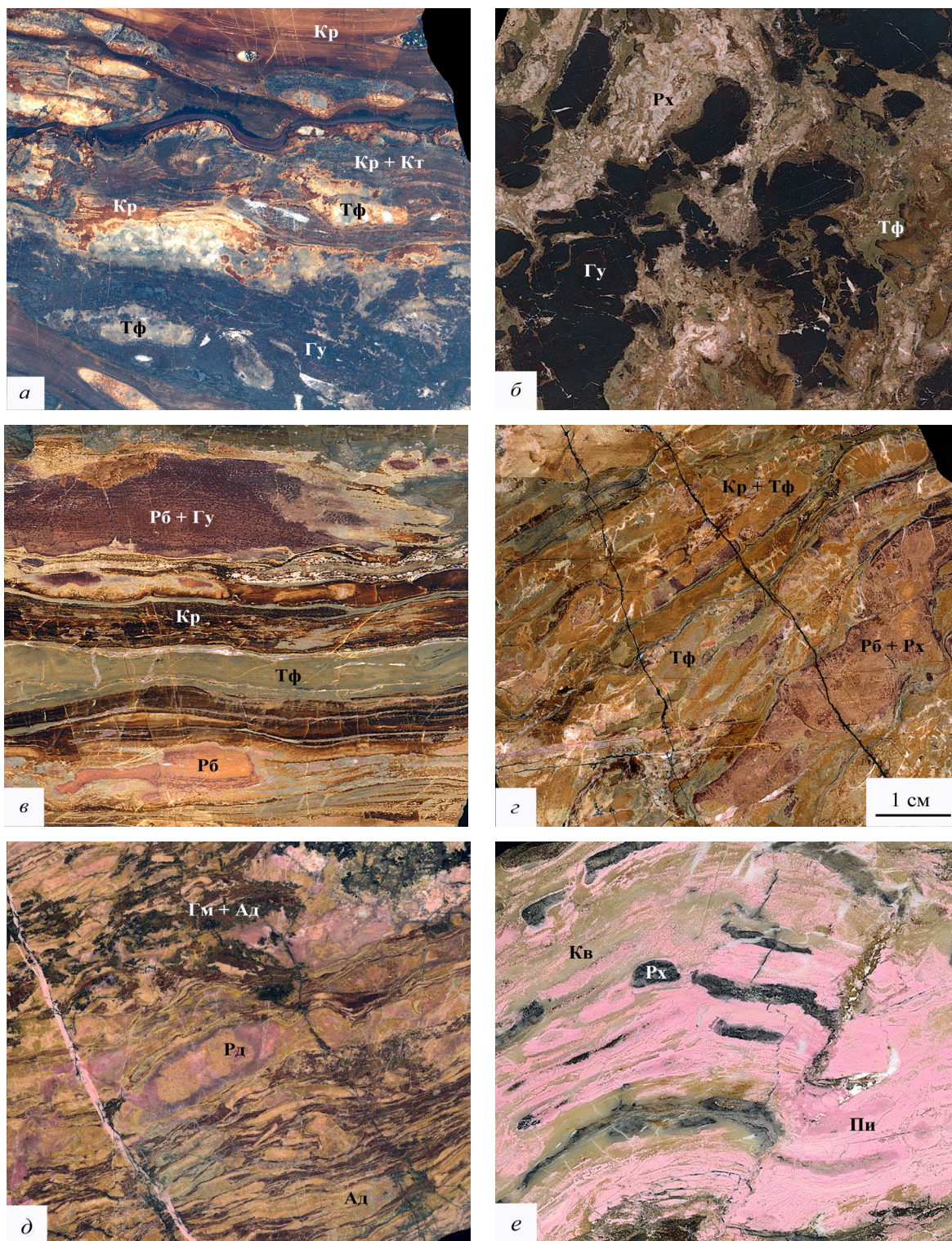


Фото 2. Марганцевые породы

Фотографии образцов выполнены в одном масштабе. *Породы:* а – кариопилит-карбонат-тефроитовая с гаусманнитом, б – родохрозит-тефроит-риббит-гаусманнитовая, в и г – кариопилит-риббит-родохрозит-тефроитовые, д – андрадит-родонитовая, е – родохрозит-пироксмангит-кварцевая. *Минералы:* Гу – гаусманнит, Тф – тефроит, Ал – андрадит, Рб – риббит, Пи – пироксмангит, Кр – кариопилит, Рх – родохрозит, Кт – кутнагорит, Кв – кварц. *Месторождения:* а – Кызыл-Таш, б–г и е – Южно-Файзулинское, д – Кожавское.

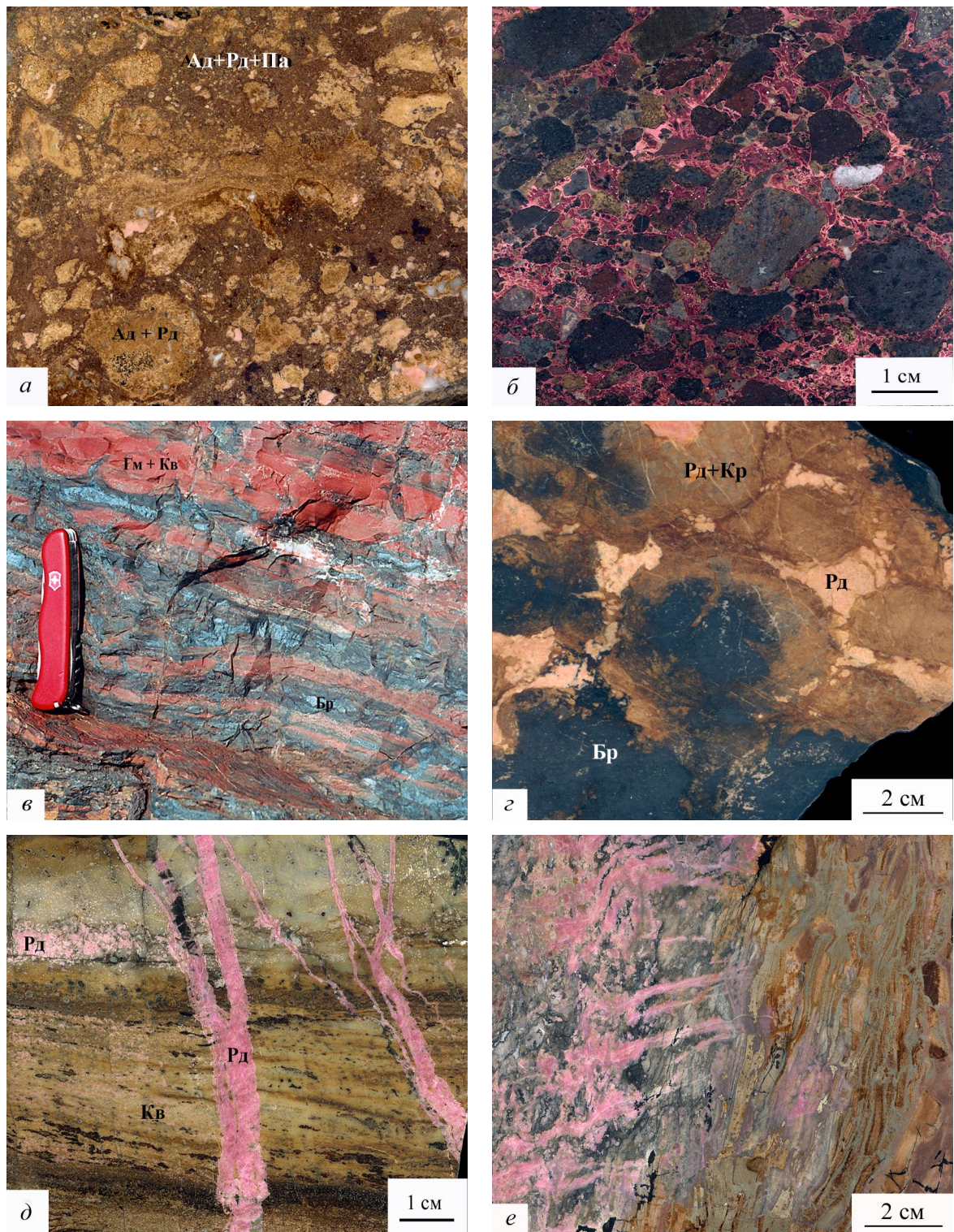


Фото 3. Марганцевые породы

Породы: а и б – содержащие замещенные марганцевыми минералами реликты вулканокластики (а – кварц-андрадит-родонитовая, б – парсеттенсит-пумпеллит-эпидотовая), в – браунит-кварцевая, г – браунит-родонитовая, д – родонитовый прожилок, секущий родонит-кварцевую породу, е – пироксмангитовые прожилки в кариопилит-риббит-родохрозит-тефроитовой породе. Минералы: Бр – браунит, Ад – андрадит, Рд – родонит, Па – парсеттенсит, Кр – кариопилит, Кв – кварц. Месторождения: а и б – Биккуловское, в – Северо-Файзулинское, г – Кусимовское, д и е – Южно-Файзулинское.

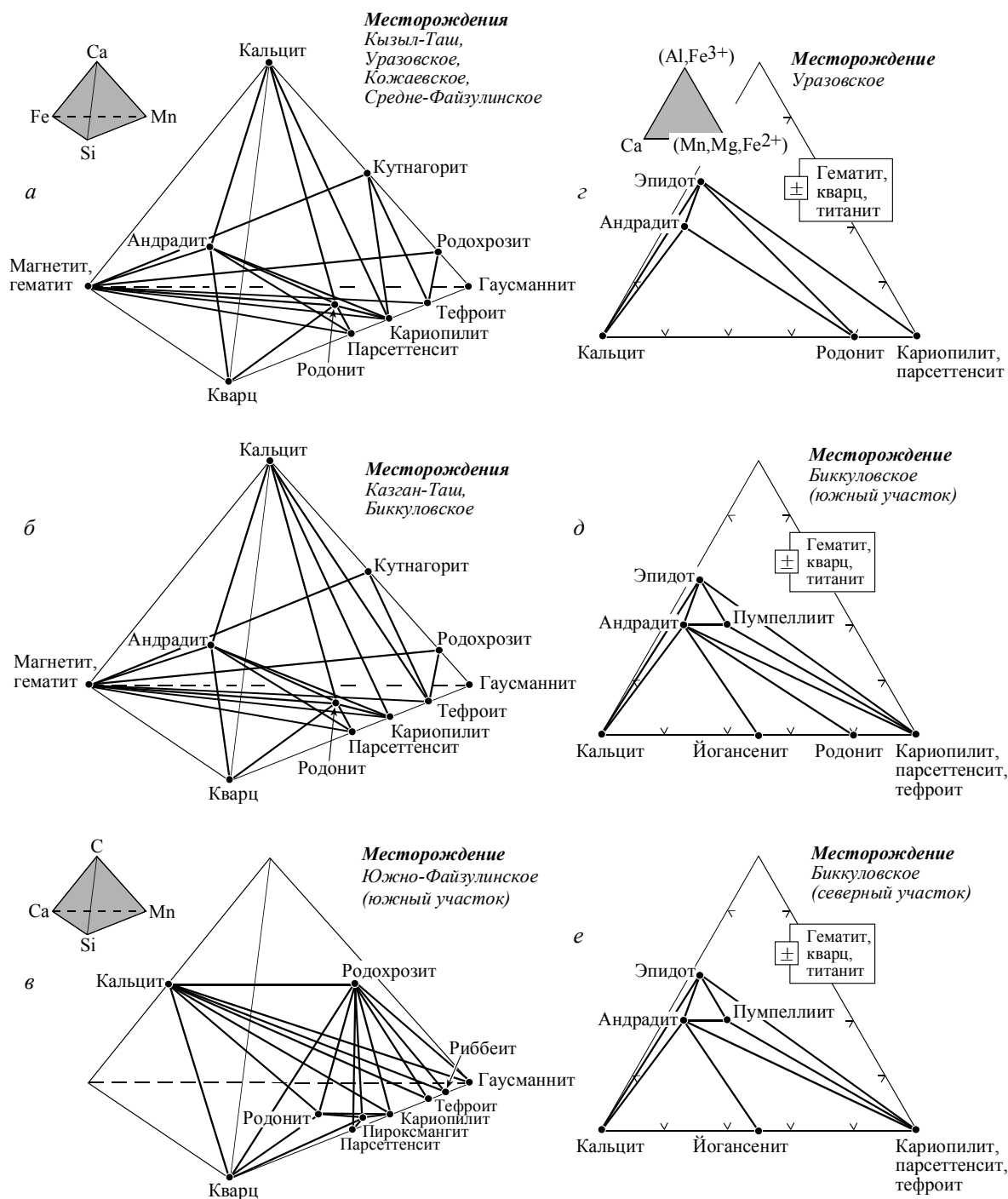


Рис. 24. Главные минеральные ассоциации оксидно-карбонатно-силикатных метамангалитов. При построении диаграмм состав-парагенезис для пород с низкими (а-в) и высокими (г-е) содержаниями вулканогенного материала составы всех минералов кроме андрадита и родохрозита приняты как постоянные (теоретические), состав андрадита – как отвечающий формуле $(Ca_{2.5}Mn_{0.5})_3Fe_2(Si_3O_{12})$, родохрозита – формуле $(Mn_{0.8}Ca_{0.2})CO_3$.

Файзулинском месторождении изредка встречается ассоциация кариопилита с кварцем, чего не должно быть исходя из топологии представленной диаграммы состав-парагенезис. Однако необходимо принять во внимание то, что сосуществующий с кварцем кариопилит имеет необычный химический состав. По сравнению с кариопилитом других ассоциаций (в том числе и самого Южно-Файзулинского месторождения) данный минерал отличается аномально высокими концентрациями элементов-примесей (прежде всего магния, в меньшей мере железа и алюминия). По стехиометрии такой кариопилит приближается к гониериту – марганцевому минералу из группы хлорита. Кариопи-

лит «нормального» состава вместе с кварцем не встречается, что и отражено на диаграмме состав–парагенезис.

В целом минералогия оксидно-карбонатно-силикатных метаманганоцитов весьма разнообразна, и даже небольшие вариации химического состава пород приводят к изменению набора слагающих их ассоциаций.

Оксидно-силикатные (или «окисленные») метаманганоциты слагают залежи месторождений 2-го типа (дистальные отложения). В этих породах марганец концентрируется преимущественно в трехвалентной форме в составе браунита. Вторым главным минералом является кварц, в существенно меньших количествах присутствует гематит, а в некоторых случаях – родонит и пироксмангит (рис. 25). В качестве характерных второстепенных минералов в оксидно-силикатных породах установлены андрацит, эгирин и эгирин-авгит, ферривинчит, кариопилит, парсеттенсит, голландит и цельзиан. Незначительная примесь вулканогенного материала способствует образованию пьомонтита. Среди карбонатов эпизодически встречается кальцит и крайне редко родохрозит.

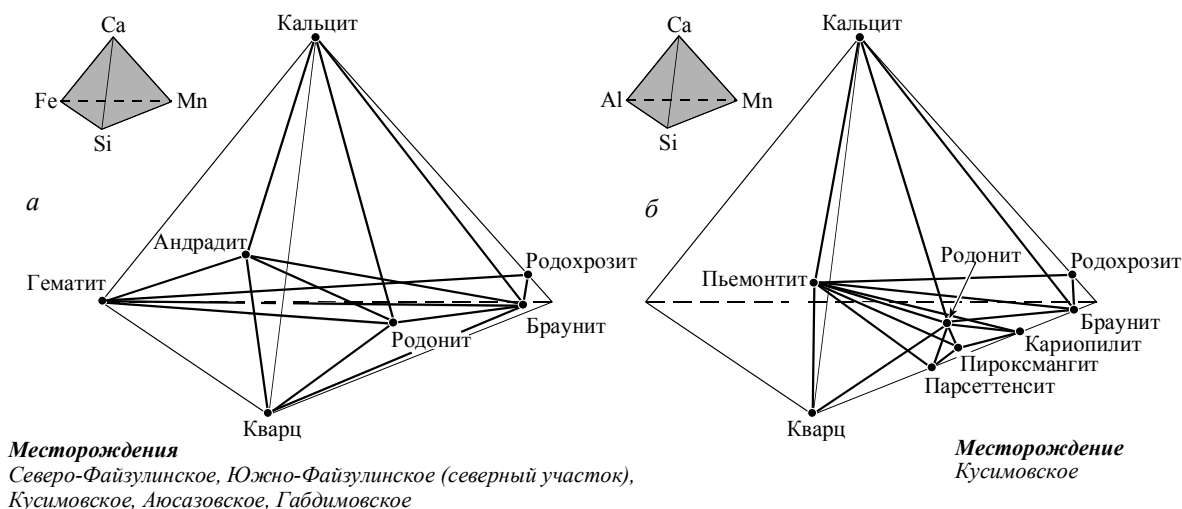


Рис. 25. Главные минеральные ассоциации оксидно-силикатных метаманганоцитов

При построении диаграмм состав–парагенезис для браунит-кварцевых (а) и браунит-родонитовых (б) пород составы всех минералов кроме андрацита и родохрозита приняты как постоянные (теоретические), состав андрацита – как отвечающий формуле $(Ca_{2.5}Mn_{0.5})_3Fe_2(Si_3O_{12})$, родохрозита – формуле $(Mn_{0.8}Ca_{0.2})CO_3$.

По сравнению с оксидно-карбонатно-силикатными породами в данном типе метаманганоцитов вариации содержания марганца, кремния, кальция и железа не так сильно сказываются на качественном наборе минеральных ассоциаций. Изменения химического состава здесь в основном отражаются на соотношениях кварца и браунита. Исключение составляет лишь Кусимовское месторождение, где в строении рудной залежи установлены браунит-родонитовые породы, с второстепенными пьомонтином, пироксмангитом, кариопилитом, парсеттенситом, кальцитом и родохрозитом.

Ассоциации секущих прожилков

Секущие прожилки на месторождениях развиты локально. Они приурочены к небольшим (до 1 м в поперечнике) участкам тектонических деформаций марганцевых залежей и не встречаются за пределами рудных тел во вмещающих отложениях. Размер отдельных прожилков составляет от 0.3 до 5 мм по мощности, в исключительных случаях достигает 5 см. Протяженность не превышает 50 см. Обычно наблюдаются не единичные, а серии параллельно или хаотично ориентированных друг относительно друга жилков.

Минеральный состав прожилков прост и однообразен, какие-либо новые для месторождений минералы в них не установлены. В оксидно-карбонатно-силикатных породах прожилки сложены, как правило, родонитом (и/или пироксмангитом), родохрозитом и кварцем. Причем пропорции этих минералов варьируют очень широко. Менее распространены прожилки с манганаксинитом, кариопилитом, парсеттенситом и кальцитом, совсем редки – содержащие эпидот, пумпеллиит, клинохлор, парсеттенсит, барит, арсенопирит, самородную медь и ряд других минералов. Для оксидно-силикатных пород секущие прожилки в целом не характерны, а если и встречаются, то сложены кварцем, иногда с примесью родонита.

По способу генезиса прожилки делятся на сегрегационные (типа «альпийских жил») и метасоматические (см. фото 3, *d*, *e*). Минеральный состав сегрегационных прожилков и вмещающих их пород одинаков, а у метасоматических – всегда различается. Самыми распространенными являются сегрегационные прожилки, когда небольшие трещины залечивались веществом, поступавшим с поровыми растворами из непосредственно прилегающих к трещинам «материнских» агрегатов. Особенно они типичны для пород с повышенным содержанием кремнезема – кальцит-родонит-кварцевых, родохрозит-пироксмангитовых, кариопилитовых и др. Метасоматические родонитовые и подобные им прожилки чаще всего развиваются в обогащенных марганцем гаусманнит-тефроитовых, родохрозит-тефроитовых и аналогичных породах за счет привноса в них кремнезема. При этом источником кремнекислоты мог служить кварц как самих марганцевых пород, так и вмещающих руды силицитов.

Несмотря на различный механизм образования, в обоих вариантах появление поздних жил обусловлено локальным перераспределением вещества внутри рудных залежей. Перенос элементов осуществлялся местными поровыми растворами, мобилизованными тектоническими движениями. Миграция вещества происходила на небольшое расстояние, не превышающее мощности марганцевоносного пласта. Привноса каких-либо ингредиентов из внешних (глубинных и т. п.) источников, по всей видимости, не было. Однообразная минералогия прожилков, наблюдаемая на всем протяжении неоднородных по внутреннему строению рудных тел, указывает на то, что сеть периодически раскрывающихся трещин функционировала как система сообщающихся сосудов, где возможные вариации в составе раствора быстро нивелировались. Принципиальная схожесть минерального состава поздних прожилков и пород основной массы рудных залежей указывает на близкие *PT*-параметры их формирования. По сути, развитие прожилков представляет собой непосредственное продолжение метаморфогенных процессов, но с немного более активным перемещением вещества гидротермальными растворами.

Гипергенные минералы

Марганцевые залежи затронуты процессами окисления до глубины порядка 20–50 м. Но даже в этом интервале скопления метаморфогенных силикатов и карбонатов марганца не замещены полностью. Продукты приповерхностного окисления марганцевых пород представлены пиролюзитом, криптомеланом, вернадитом, нсутитом, рансьеитом, тодорокитом, бёрнесситом, литиофоритом, гётитом, кальцитом, каолинитом и гипсом (Бетехтин, 1940; Гаврилов, 1972; Калинин, 1978; Чухров и др., 1989). Детально гипергенная минерализация нами не изучалась.

Характеристика минералов

Самородная *медь* – довольно распространенный аксессуарный минерал метаморфизованных залежей марганцевых пород гидротермально-осадочного генезиса (Кулиш, Кулиш, 1974; Минералы, 1960, 1992; Рой, 1986; Kawachi e. a., 1983; Erd, Ohashi, 1984; Marchesini, Ragano, 2001, и др.). На Южном Урале медь установлена на Биккуловском месторождении (Брусницын и др., 2003).

Медь представлена двумя генерациями. Медь-I наблюдается в виде мелких (0.1–1 мм в поперечнике) изометричных зерен, которые либо неравномерно рассеяны в силикатной матрице, либо изредка вытягиваются в линию согласно с общей слоистостью породы. Медь-II образуется путем собирательной перекристаллизации меди-I. Ее можно разделить на следующие морфологические типы: 1) секущие породу мономинеральными или кальцит-барит-медными прожилками (мощностью до 3 мм); 2) неправильной формы гнезды («самородки»), с максимальным размером до 2 см в поперечнике (фото 4, *a*).

Физические свойства и рентгенограммы обеих генераций меди стандартные. Химический состав меди характеризуется низкими содержаниями элементов-примесей. Типичный микрозондовый анализ следующий (масс. %): Cu – 98.79, Fe – 1.03, Ni – 0.07, сумма – 99.89. Кристаллохимическая формула имеет вид $Cu_{0.987}Fe_{0.012}Ni_{0.001}$.

Интересны условия образования самородной меди в марганцевых породах. Геологическая обстановка в районе и непосредственно на участке Биккуловского месторождения, петрография руд и особенности взаимоотношения между минералами не предполагают привноса меди из каких-либо отдаленных глубинных источников и метасоматического наложения медной минерализации на уже сформированные марганцевые метаморфиты. Скорее всего, медные соединения накапливались в ходе разгрузки субмаринных гидротерм синхронно с седиментацией минералов марганца, кремния, железа и других элементов. Появление же самородной меди происходило на постседиментационных стадиях становления месторождения в условиях постепенного повышения температуры, давления и уменьшения фугитивности кислорода. Причем из-за большого геохимического сродства меди и серы образо-

вание свободного металла возможно лишь при низкой активности серы в минералообразующей среде. Другими словами, медь в исходном осадке должна была концентрироваться не в форме сульфидов или сульфатов (халькопирита, халькозина, халькантита и т. п.), а, например, в виде атакамита (паратакамита) $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ или хризоколлы $\text{Cu}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Последние два минерала весьма типичны для марганцевых отложений современного океана. При захоронении под толщей перекрывающих отложений атакамит и хризоколла разлагались с кристаллизацией самородной меди. В гипергенных процессах биккуловская медь легко (даже в кабинетных условиях) замещается купритом и малахитом.

Пирофанит диагностирован методами электронной микроскопии и микроанализа. Он является типичным аксессуарным минералом оксидно-карбонатно-силикатных пород.

Гаусманнит – характерный минерал обогащенных марганцем оксидно-карбонатно-силикатных пород. В залежах Южно-Файзулинского и Кожаевского месторождений содержание гаусманнита достигает уровня главных породообразующих минералов, в породах других объектов он встречается в меньшем количестве.

Гаусманнит обычно формирует очень тесные сростки с родохрозитом, тефроитом, а иногда и риббитом. Вместе эти минералы слагают линзовидные или неправильные по форме микрозернистые обособления колломорфной (фото 4, б), массивной или реже сетчатой структуры. В последнем варианте зерна гаусманнита, скорее всего, представляют собой псевдоморфозы по пирохроиту (?). Иногда в породах отчетливо проявлено замещение гаусманнита родохрозитом и/или тефроитом. Но в других случаях признаки реакционных взаимоотношений между минералами не наблюдаются. По всей видимости, гаусманнитовые скопления являются преобразованными в ходе постседиментационных процессов реликтами исходно-осадочных оксидов/гидроксидов марганца.

Окраска гаусманнита в образцах темная красновато-коричневая до черной, блеск металлический. В шлифах минерал непрозрачный, в тонких сколах просвечивает кроваво-красным цветом. По данным микрозондового анализа образцов Южно-Файзулинского и Биккуловского месторождений, содержания элементов-примесей в гаусманните (Fe, Mg, Al и др.) ниже 0.1 масс. % каждого.

Диагностика гаусманнита подтверждена методом рентгенофазового анализа. Главные рефлекссы биккуловского гаусманнита $d(\text{Å})/I$: 4.92/25, 3.09/40, 2.88/27, 2.77/100, 2.49/80, 2.46/25, 2.37/35, 2.03/20, 1.82/10, 1.80/33, 1.58/20 и 1.54/40. Единственное отличие этих цифр от эталонных данных (JCPD 24-734) заключается в соотношении интенсивностей двух главных линий: вместо пика 2.49 Å на наших дифрактограммах доминирует линия 2.77 Å.

Магнетит и **якобсит** относятся к редким для изученных месторождений минералам. Они ассоциируют либо с тефроитом и карбонатами, либо с пумпеллиитом, эпидотом, парсеттенситом, титанитом и др. Для пород, сложенных родонитом, андрадитом и кварцем, а также браунитом и кварцем, магнетит и якобит не характерны, вместо них здесь постоянно встречается гематит.

Минералы обычно представлены мелкими (в среднем 0.1–0.2 мм, максимально 2 мм в поперечнике) изометричными, иногда хорошо ограниченными индивидами, равномерно рассеянными в породе или реже образующими небольшие скопления. Часто зерна магнетита и якобита наблюдаются в виде пойкиловоклучений в тефроите; большая часть таких включений сосредоточена во внешней зоне тефроитовых кристаллов.

Цвет минералов черный, в крупных зернах темно-серый с металлическим блеском, они непрозрачны даже в очень тонких препаратах. Микрозондовые анализы и рассчитанные на их основе коэффициенты в кристаллохимических формулах (к.ф.) минералов представлены в табл. 13. Главные линии дифрактограммы якобита из месторождения Казган-Таш (обр. Кз-6) следующие $d(\text{Å})/I$: 4.92/23, 2.99/45, 2.55/100, 2.43/15, 2.11/38, 1.72/20, 1.64/30 и 1.50/35.

Голландит часто отмечается в составе метаморфизованных пород, сложенных преимущественно браунитом и оксидами марганца. На Южном Урале он установлен микрозондовым методом в качестве второстепенного минерала в гематит-браунит-кварцевых породах Кусимовского месторождения.

Голландит встречается в виде однородно рассеянных в породе неправильных по форме индивидов размером около 0.2–0.4 мм в поперечнике. Как правило, зерна голландита имеют пойкилитовое, сетчатое строение с большим количеством мелких включений кварца. Кроме того, характерны тесные сростки голландита с браунитом и пьомонитом. Химический состав кусимовского голландита следующий (масс. %): SiO_2 – 1.70, Al_2O_3 – 0.85, $\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{общ}}$ – 0.31, $\text{MnO}_2^{\text{общ}}$ – 83.29, BaO – 13.85, сумма – 100.00. Кристаллохимическая формула имеет вид $\text{Ba}_{0.72}(\text{Mn}^{4+}_{6.37}\text{Mn}^{3+}_{1.24}\text{Al}_{0.13}\text{Si}_{0.22}\text{Fe}^{3+}_{0.03})_{8.00}\text{O}_{16}$.

Браунит-I – один из самых распространенных в природе рудных минералов марганца. На Южном Урале браунит является главным минералом оксидно-силикатных пород (Бетехтин, 1940; Калинин, 1978; Брусницын, 2009, и др.).

В гематит-браунит-кварцевых породах браунит слагает изометричные зерна или иногда субидиоморфные кристаллы ромбовидной формы. Размер индивидов колеблется от 0.05 до 0.2 мм в попереч-

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

Компонент	Месторождения							
	Казган-Таш					Кожаевское		Биккуловское
	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO ₂	0.88	1.52	1.17	0.57	0.00	0.00	1.57	1.45
Al ₂ O ₃	1.15	0.18	1.42	0.78	1.37	0.00	0.00	0.42
Fe ₂ O ₃ ^{общ}	84.65	88.58	74.19	59.20	55.68	59.87	60.18	56.54
MnO ^{общ}	12.82	9.52	22.91	38.71	42.95	39.20	36.59	41.59
CaO	0.50	0.20	0.31	0.74	0.00	0.93	1.66	0.00
Сумма	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Коэффициенты рассчитаны на 3 катиона								
Si	0.03	0.06	0.04	0.02	0.00	0.00	0.06	0.05
Al ³⁺	0.05	0.01	0.06	0.03	0.06	0.00	0.00	0.02
Fe ³⁺	1.89	1.87	1.86	1.68	1.57	1.70	1.71	1.60
Fe ²⁺	0.59	0.73	0.28	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mn ³⁺	0.00	0.00	0.00	0.25	0.37	0.30	0.17	0.28
Mn ²⁺	0.42	0.32	0.75	0.99	1.00	0.96	1.00	1.05
Ca	0.02	0.01	0.01	0.03	0.00	0.04	0.06	0.00
Сумма	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
O ²⁻	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00

П р и м е ч а н и е. В таблице приведены нормированные к 100 % микронзондовые анализы. Анализы 1–5, 8 выполнены в лаборатории растровой электронной микроскопии и микроанализа геологического факультета СПбГУ на растровом электронном микроскопе SEM-501B (Philips), снабженном спектрометром EDAX-9100 (Mickrospec) (аналитик А. Р. Нестеров); анализы 6, 7 – в лаборатории растровой электронной микроскопии и микроанализа ЗАО «Механобр-Аналит» на растровом электронном микроскопе Samscan 4DV, снабженном спектрометром Link-1000 (аналитики Ю. Л. Крецер, А. И. Брусницын). При расчете коэффициентов в кристаллохимических формулах разделение катионов по валентности проведено исходя из стехиометрии минералов и необходимости соблюдения электронной нейтральности молекулы; кремний входит в тетраэдрические позиции по схеме $R^{2+} + 2R^{3+} \leftrightarrow Si^{4+} + 2R^{2+}$. *Минералы*: 1 и 2 – магнетит, 3–8 – яковсит. *Разновидности пород*: 1–5 – кальцит-тефроитовая (обр. Кз-6); 6 и 7 – андрадит-родонитовая (обр. Кж-500-04), 8 – родохрозит-кариопилит-тефроитовая (обр. Бк-32), яковсит, ассоциирующий с химически чистым гаусманнитом.

нике. Они могут быть равномерно распределены в породе, но обычно основная их масса собрана в слои и линзы, ритмично чередующиеся с «безрудными» гематит-кварцевыми прослоями. Для браунит-родонитовых пород Кусимовского месторождения свойственны два типа выделений браунита. Первый – это мельчайшие (до 15 мкм в поперечнике) зерна неправильной формы, рассеянные в массе раннего родонита (из-за чего родонит приобретает специфическую серую окраску). Второй тип представлен концентрически-зональными стяжениями размером до 5 см в поперечнике, в которых чередуются тонкие (около 1 мм мощностью) родонит-браунитовые и кальцитовые зонки. По своей морфологии такие стяжения чрезвычайно напоминают железомарганцевые конкреции и корки, а в некоторых случаях биогенные строматолитовые образования. Отметим также, что в этих породах наблюдается замещение браунита поздними генерациями родонита.

Браунит имеет черную окраску и металлический блеск, в шлифах не прозрачен.

Типичные химические анализы браунита изученных месторождений приведены в табл. 14. Все они хорошо рассчитываются на кристаллохимическую формулу браунита-I $Mn^{2+}Mn^{3+}_6(SiO_4)_8$, содержащего примерно 10 масс. % SiO₂. Составы, отвечающие низкокремниевому брауниту-II $CaMn^{3+}_{14}(SiO_4)_{20}$, на Южном Урале пока не обнаружены. Содержания элементов-примесей (Al, Fe, Mg и Ca) в брауните варьируют от слоя к слою даже на очень небольшом расстоянии (первые миллиметры). Наибольший разброс устанавливается для железа (от 0.04 до 0.83 к.ф. Fe³⁺).

Порошковые рентгенограммы южноуральского браунита близки к эталонным данным для этого минерала (De Villiers, 1980; JCPD 41-1367, 33-904). Вместе с тем практически на всех дифрактограммах наблюдается уширение, диффузное «размывание» большинства рефлексов, что обусловлено несколькими причинами. Прежде всего низкой степенью кристалличности вещества, его тонкодисперсным состоянием, преобладанием дефектных (блочных и т. п.) зерен, а также неоднородным химическим составом исследованных препаратов. Главные линии рентгенограммы кусимовского браунита из концентрически-зональных стяжений (обр. Ку-6-99, анализ 16 в табл. 14) $d(\text{Å})/I$ следующие: 3.49/17, 2.71/100, 2.36/18, 2.34/10, 2.15/9, 1.67/13, 1.66/30, 1.42/15 и 1.41/30.

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

Компонент	Месторождение															
	Южно-Файзулинское				Северо-Файзулинское					Кусимовское						
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
SiO ₂	10.25	9.74	9.73	9.97	9.74	10.44	10.06	9.92	10.21	10.26	10.00	10.08	9.90	10.39	10.72	9.92
Al ₂ O ₃	0.66	1.70	0.86	0.67	0.90	0.64	0.46	0.04	0.25	0.81	0.84	1.93	1.53	1.14	0.56	0.46
Fe ₂ O ₃ ^{общ}	1.89	0.85	1.46	0.93	6.66	5.08	5.32	1.53	0.11	3.21	8.36	5.60	11.11	0.58	0.60	1.06
Mn ₂ O ₃ ^{общ}	86.48	87.00	85.88	87.12	80.56	83.49	82.40	86.71	88.93	84.85	79.05	77.10	74.16	89.16	88.44	84.62
MgO	0.00	0.00	0.00	0.79	0.00	0.00	0.40	0.54	0.00	0.00	0.14	0.34	0.25	0.00	0.00	0.57
CaO	1.53	2.39	1.70	0.73	2.58	1.71	1.90	1.93	1.95	2.85	2.11	4.30	3.81	0.62	1.42	3.54
Сумма	100.81	101.68	99.63	100.21	100.44	101.36	100.54	100.67	101.45	101.98	100.50	99.35	100.76	101.89	101.74	100.17
Коэффициенты рассчитаны на 8 катионов																
Si	1.02	0.96	0.98	1.00	0.98	1.04	1.01	0.99	1.01	1.02	1.03	1.00	0.98	1.03	1.06	0.99
Al	0.08	0.20	0.10	0.08	0.11	0.07	0.05	0.00	0.03	0.09	0.10	0.23	0.18	0.13	0.07	0.05
Fe ³⁺	0.14	0.06	0.11	0.07	0.50	0.38	0.40	0.12	0.01	0.24	0.44	0.42	0.83	0.04	0.04	0.08
Mn ³⁺	5.76	5.78	5.80	5.85	5.42	5.51	5.54	5.89	5.95	5.65	5.43	5.35	5.01	5.80	5.83	5.88
Сумма	5.98	6.04	6.02	6.00	6.02	5.96	5.99	6.01	5.99	5.98	5.97	6.00	6.02	5.97	5.94	6.01
Mn ²⁺	0.84	0.75	0.82	0.80	0.72	0.82	0.75	0.71	0.79	0.70	0.75	0.49	0.56	0.93	0.85	0.54
Mg	0.00	0.00	0.00	0.12	0.00	0.00	0.05	0.08	0.00	0.00	0.02	0.05	0.04	0.00	0.00	0.08
Ca	0.16	0.25	0.18	0.08	0.28	0.18	0.20	0.21	0.21	0.30	0.23	0.46	0.40	0.07	0.15	0.38
Сумма	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
O ²⁻	12.01	11.98	11.99	12.00	11.99	12.02	12.00	12.00	12.01	12.01	12.01	12.00	11.99	12.02	12.03	12.01

Примечание. Анализы выполнены в лаборатории растровой электронной микроскопии и микроанализа ЗАО «Механобр-Аналит» на растровом электронном микроскопе Samscan 4DV, снабженном спектрометром Link-1000 (аналитики Ю. Л. Крецер, А. И. Брусницын). При расчете коэффициентов в кристаллохимических формулах разделение катионов по валентности проведено исходя из стехиометрии браунита и необходимости соблюдения электронейтральности молекул. *Разновидности пород*: 1–13 – гематит-браунит-кварцевые основного объема рудных тел (1–4 – обр. Фз-36-99; 5–7 – обр. Фз-34-99; 8 и 9 – обр. Фз-35-99; 10–13 – обр. Ку-7-00); 14–16 – браунит-родонитовые (14 и 15 – тонкодисперсные зерна браунита в родоните, обр. Ку-1-99; 16 – браунит, слагающий ритмично-зональные родонит-кальцит-браунитовые стяжения («конкреции»), обр. Ку-6-99).

Тефроит является главным минералом оксидно-карбонатно-силикатных метаманганолитов Южного Урала. Совместно с гаусманнитом, риббитом, кариопилитом и карбонатами он слагает основную массу обогащенных марганцем руд.

Тефроит встречается в виде мелких (0.2–0.5 мм) зерен изометричной или удлинённой формы, которые могут быть либо изолированы друг от друга, либо группируются в субмономинальные обособления с мозаичной структурой. Индивиды тефроита, как правило, чрезвычайно дефектны, они имеют блочное строение, разбиты сериями тончайших трещин, насыщены микроскопическими включениями других фаз.

Очень интересны выделения тефроита в кариопилитовой массе, наблюдаемые практически на всех изученных месторождениях. Здесь тефроит образует округлые (до 1 мм в диаметре) радиально-лучистые закономерные сростки (двойники) 3–6 толстотаблитчатых кристаллов (фото 4, в и г). Аналогия подобных сростков несет в себе ясные признаки роста тефроитовых индивидов от центра к периферии, как у классических конкреций. В некоторых случаях тефроитовые агрегаты имеют пойкилитовое, «губчатое» строение с большим количеством мельчайших включений «материнского» кариопилита. Причем пойкилитовые участки особенно характерны для ядер «конкреций», а их внешние зоны, как правило, более гомогенны. Единичные «конкреции» относительно редки, значительно чаще они образуют обширные «поля», в которых по мере увеличения количества тефроита содержание цементирующего кариопилита закономерно уменьшается вплоть до его полного исчезновения. Подобным способом формируются скопления тефроита с мозаичной структурой. В дальнейшем в результате процессов перекристаллизации тефроита порода постепенно приобретает гранобластовое строение, в котором исходные «конкреции» уже не сохраняются.

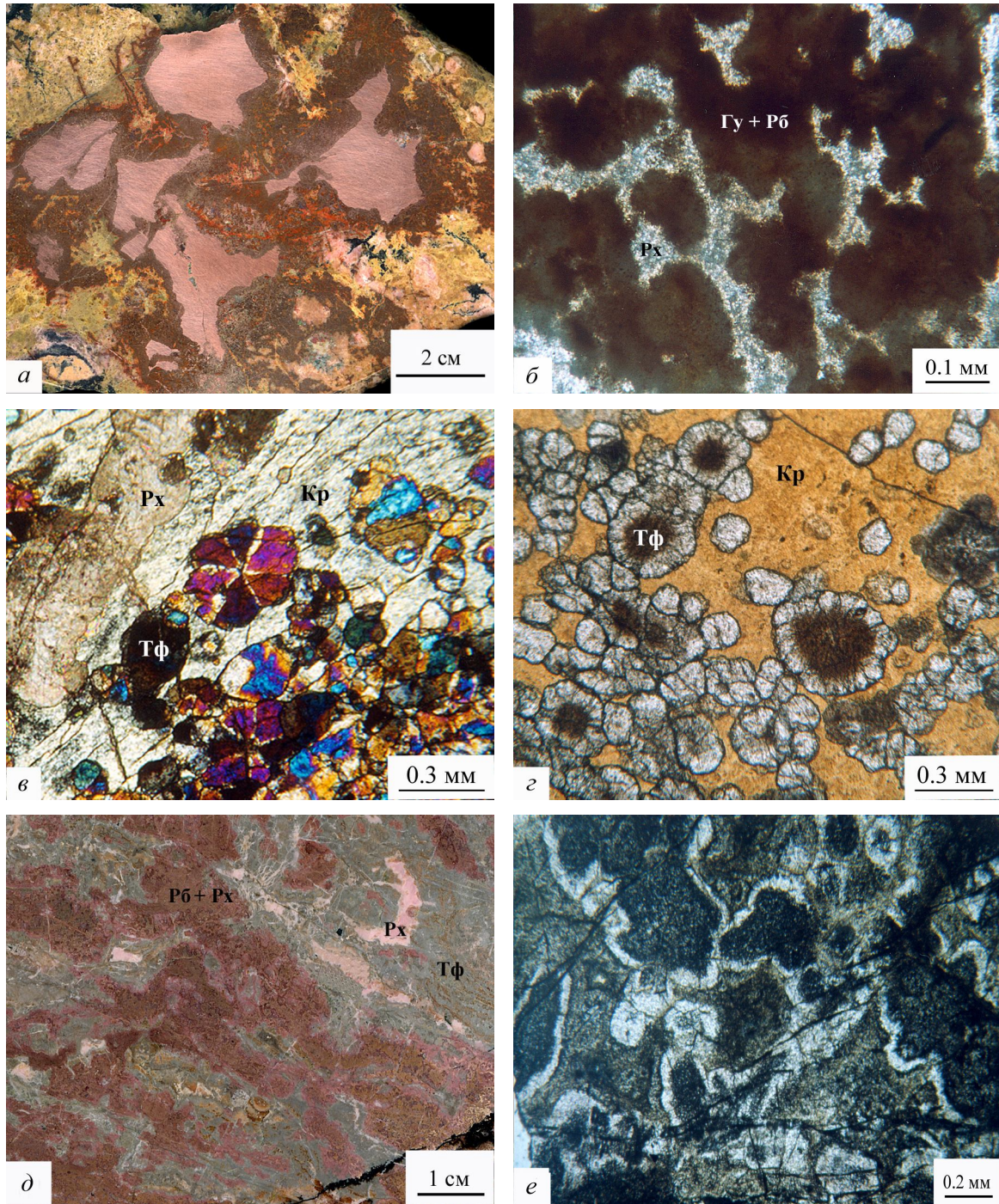


Фото 4. Минералы марганцевых пород

a – выделения самородной меди в андрадит-родонитовой породе, красновато-коричневые каемки – гипергенный куприт; *b* – глобулы риббеит-гаусманнитового агрегата, сцементированные родохрозитом; *c* и *z* – радиально-лучистые сростки (двойники) тейфрита в кариопилитовой матрице; *d* – пятнисто-линзовидные обособления родохрозит-риббеитовых агрегатов в родохрозит-кариопилит-тейфритовой массе; *e* – колломорфно-глобулярная структура родохрозит-риббеитовых агрегатов. **Фотографии:** *a* и *d* – образцов, *b* и *z* – шлифов без анализатора, *c* и *e* – шлифов в скрещенных николях. **Минералы:** Гу – гаусманнит, Рб – риббеит, Тф – тейфрит, Кр – кариопилит, Рх – родохрозит. **Месторождения:** *a* – Биккуловское, *b–e* – Южно-Файзулинское.

Из этих наблюдений следует, что кристаллизация тефроитовых «конкреций» происходила путем замещения вмещающего их кариопилита, тефроит растет в матрице кариопилита. Обратная ситуация (развитие кариопилита по тефроиту) фиксируется крайне редко. Секущие тефроитовые агрегаты тонкие (до 3 мм мощностью) прожилки кариопилита второй генерации установлены в единичных штупах на месторождениях Кызыл-Таш и Кожаевском.

В образцах тефроит имеет светлую пепельно-серую окраску; в шлифах бесцветен, легко узнается по отсутствию спайности, типичным для минералов группы оливина «базарным» цветам интерференции ($n_g - n_p = 0.035-0.040$) и высокому рельефу ($n_m \approx 1.80$).

Главной чертой химического состава южноуральского тефроита (табл. 15) служит очень низкое содержание примесей (Al, Fe, Mg и Ca). В то же время ассоциирующий с тефроитом кариопилит, как правило, характеризуется значительно более высокими (в разы) концентрациями железа, магния и алюминия (см. табл. 25). Этот факт, наряду с приведенными выше морфологическими наблюдениями, подтверждает вывод о более позднем, чем кариопилит, происхождении тефроита. В противном случае соотношения составов были бы иными. По не содержащему примеси тефроиту вряд ли может образовываться обогащенный алюминием, железом и магнием кариопилит.

Таблица 15

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

Компонент	Месторождение												
	Кызыл-Таш			Казган-Таш		Кожаевское		Южно-Файзулинское					
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
SiO ₂	30.25	30.31	29.88	29.66	29.89	29.81	29.88	29.76	30.49	24.51	24.64	24.94	24.89
Al ₂ O ₃	0.79	0.004	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.39	0.19	0.07	0.20	0.12
FeO ^{общ}	5.28	0.00	0.62	2.44	0.00	0.41	1.11	0.42	0.00	0.08	0.01	0.08	0.04
MnO ^{общ}	64.08	70.54	70.12	67.75	69.35	68.48	69.17	68.76	68.36	71.11	71.45	71.13	71.03
MgO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.55	1.42	0.00	0.51	0.92	0.46	0.42	0.57	0.77
CaO	0.00	0.00	0.00	0.15	0.21	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Сумма	100.10	100.85	100.62	100.00	100.00	100.11	100.16	99.45	100.16	96.35	96.59	96.92	96.85
Si	1.00	1.01	1.00	1.00	1.00	0.99	1.00	1.00	1.01	2.00	2.01	2.01	2.01
Al	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01
Fe	0.15	0.00	0.02	0.07	0.00	0.01	0.03	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00
Mn	1.80	1.99	1.99	1.93	1.93	1.93	1.96	1.96	1.92	4.91	4.93	4.87	4.86
Mg	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.07	0.00	0.03	0.05	0.06	0.05	0.07	0.09
Ca	0.00	0.00	0.00	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Сумма М	1.98	1.99	2.01	2.01	2.00	2.01	1.99	2.00	1.98	5.00	4.99	4.97	4.96

Примечание. Анализы выполнены в лаборатории растровой электронной микроскопии и микроанализа ЗАО «Механобр-Аналит» на растровом электронном микроскопе Samscan 4DV, снабженном спектрометром Link-1000 (аналитики Ю. Л. Крецер, А. И. Брусницын). Кристаллохимические формулы тефроита рассчитаны на 8 зарядов, риббеита и аллеганита – на 18 зарядов. *Минералы:* 1–9 – тефроит, 10–12 – риббеит, 13 – аллеганит. *Разновидности пород:* 1–3 – кариопилит-карбонат-тефроитовая (1 – обр. КТ-4-1, 2 – обр. КТ-5-2, 3 – обр. КТ-7-1), 4 – кальцит-тефроитовая (обр. Кз-6), 5 – андрадит-гематит-кальцит-тефроитовая (обр. Кз-10), 6 и 7 – родохрозит-тефроит-гаусманнитовая (6 – обр. Кж-1-00, 7 – обр. Кж-302-00), 8 и 10 – родохрозит-тефроит-риббеит-гаусманнитовая (обр. Фз-61-00), 9, 11–13 – кариопилит-риббеит-родохрозит-тефроитовая (9 и 12 – обр. Фз-74-00, 11 – обр. Фз-72-00, 13 – обр. Фз-70-00).

Рентгенограмма изученного минерала по положению основных максимумов близка к эталонным данным для синтетического тефроита (JCPD 35-748). Главные линии следующие (обр. Фз-74-00, анализ 9 в табл. 15) $d(\text{Å})/I$: 4.04/15, 3.85/10, 3.62/60, 3.12/20, 2.85/90, 2.69/30, 2.65/18, 2.60/75, 2.55/100, 2.45/20, 2.44/25, 2.39/20, 2.36/18, 2.23/10, 2.11/10, 2.10/8, 1.884/11, 1.809/70 и 1.801/35. Параметры элементарной ячейки равны (в Å): $a = 4.890(3)$, $b = 10.59(1)$, $c = 6.244(3)$.

Риббеит и аллеганит – полиморфные модификации химического соединения $Mn_5(SiO_4)_2(OH)_2$, обладающие ромбической и моноклинной сингонией соответственно. В обогащенных марганцем метаморфических породах аллеганит встречается относительно часто, его присутствие зафиксировано, как минимум, на 15 месторождениях. Например, в России аллеганит известен на трех месторождениях Полярного и Среднего Урала – Парнокском, Малоседельниковском и Бородулинском (Брусницын и др., 1996; Герасимов и др., 1999; Брусницын, 2000), а также в родонитовых породах Силовоухинского проявления на Пай-Хое (Старикова, 2011). Риббеит же, наоборот, до недавнего времени

считался очень редким минералом. За рубежом он установлен всего на двух объектах: на месте его первой находки – месторождении Комбат в Намибии и на руднике Касо в Японии (Минералы, 1996; Reacor e. a., 1987; Kato, Matsubara, 1994). Недавно риббеит обнаружен нами в России, сначала на Южно-Файзулинском (Брусницын, Чуканов, 2002), а позже на Кожаевском, Парнокском и Зилаирском марганцевых месторождениях (последние два расположены на Полярном и Южном Урале соответственно).

Морфология и физические свойства аллеганита и риббеита идентичны. Поэтому различить их друг от друга возможно только методами рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии. Проведенные исследования показали, что на Южно-Файзулинском месторождении риббеит принадлежит к числу главных силикатов обогащенных марганцем пород, аллеганит относится к второстепенным фазам.

Риббеит и аллеганит часто встречаются вместе в виде очень тесных сростаний. Минералы образуют микроскопические (около 0.01–0.03 мм в поперечнике) зерна изометричной формы, которые собраны в агрегаты с колломорфной, глобулярной, кокардовой или неравномернозернистой (хлопьевидной) структурой, очень схожими со структурами раскристаллизации геля (фото 4, *д* и *е*). Размер индивидуальных глобулей достигает 0.5–1.0 мм, они представляют собой изометричной или неправильной формы образования, импрегнированные большим количеством включений родохрозита, кариопилита и, крайне редко, кварца. Нередко глобули имеют плохо выраженное концентрически-зональное строение, проявленное в чередовании зон, сложенных зернами различного размера, а также в ритмичной смене зон, обогащенных риббеитом (аллеганитом), кариопилитом и/или родохрозитом. Самые крупные (до 0.03 мм) зерна развиты в самой внешней зоне глобулей, в результате чего в некоторых образцах формируется кокардовая структура. Пространство между глобулями сложено либо родохрозитом, либо мелкозернистым родохрозит-риббеитовым агрегатом, в строении которого также просматриваются элементы зонального распределения минералов.

Судя по особенностям текстур и структур пород, риббеит и аллеганит, скорее всего, образуются позже кариопилита, но раньше тефрита. При этом из-за отсутствия явных различий возрастные взаимоотношения между самими риббеитом и аллеганитом остаются невыясненными.

В образцах риббеит и аллеганит без труда отличаются от других минералов Южно-Файзулинского месторождения по очень типичной окраске: риббеит – светло-коричневый, коричневато-розовый, светло-малиновый, аллеганит – светло-коричневый. В проходящем свете оба минерала одинаковые: они обладают светлым розовато-бежевым цветом, плеохроизма не наблюдалось, $n_m \approx 1.75$, $n_g - n_p \approx 0.035$. Характерных для аллеганита полисинтетических двойников в наших препаратах не наблюдалось, возможно, из-за очень мелких размеров его индивидов.

ИК-спектры риббеита и аллеганита имеют близкие, но тем не менее отчетливо различимые наборы полос поглощения (рис. 26). В области валентных колебаний Si–O-связей положения наиболее интенсивных полос у обеих фаз практически совпадают (957/958 и 866 см^{-1}), однако у риббеита здесь же присутствуют дополнительные полосы 1033, 915 и 894 см^{-1} , а аллеганит имеет пик 819 см^{-1} . В диапазоне деформационных колебаний O–Si–O-связей и валентных колебаний Mn–O-связей в спектрах также наблюдаются по два очень близких по положению пика – 502, 454 и 498, 456 см^{-1} у риббеита и аллеганита соответственно, а положения других полос, в том числе и довольно интенсивных (580 см^{-1} у риббеита и 570 см^{-1} у аллеганита), не совпадают. Наконец, в интервале 3000–4000 см^{-1} у риббеита четко проявлены линии, обусловленные наличием в минерале четырех типов OH-групп, различающихся природой координирующих их атомов, и/или слабых водородных (OH)···O- и (OH)···F-связей. В частности, полоса 3625 см^{-1} обычно отражает присутствие в силикатах изолированных OH-групп, координированных магнием. В аллеганите ИК-спектр выявляет лишь две структурно не эквивалентных разновидности OH-групп. В целом же, по сравнению с аллеганитом, риббеит характеризуется более сложным профилем ИК-спектра.

Рентгенограммы обоих минералов близки к эталонным данным. Фрагменты дифрактограмм, где риббеит и аллеганит максимально отличаются друг от друга, приведены на рис. 27. Отметим, что не для всех образцов риббеита удается получить хорошие порошкограммы с четкими дифракционными максимумами. На каждой третьей рентгенограмме не разделяются пары отражений с близкими межплоскостными расстояниями 2.71 и 2.69, 2.36 и 2.33 Å – вместо каждой из них появляется широкий, иногда асимметричный пик без ясно обозначенной вершины. Подобные искажения дифрактограмм могут быть обусловлены несколькими причинами: дефектами кристаллической решетки, чрезвычайно мелкими размерами индивидов или блочным строением зерен минералов. Для аллеганита подобные изменения рентгенограмм нами не установлены. Видимо, по сравнению с риббеитом, внутреннее строение аллеганита характеризуется более высоким уровнем «кристалличности».

При изучении химического состава риббеита и аллеганита, чтобы избежать ошибки и неопределенности в интерпретации полученных данных, были отобраны лишь те образцы, в которых, согласно данным рентгенофазового анализа, присутствует только одна из двух полиморфных фаз. Результаты

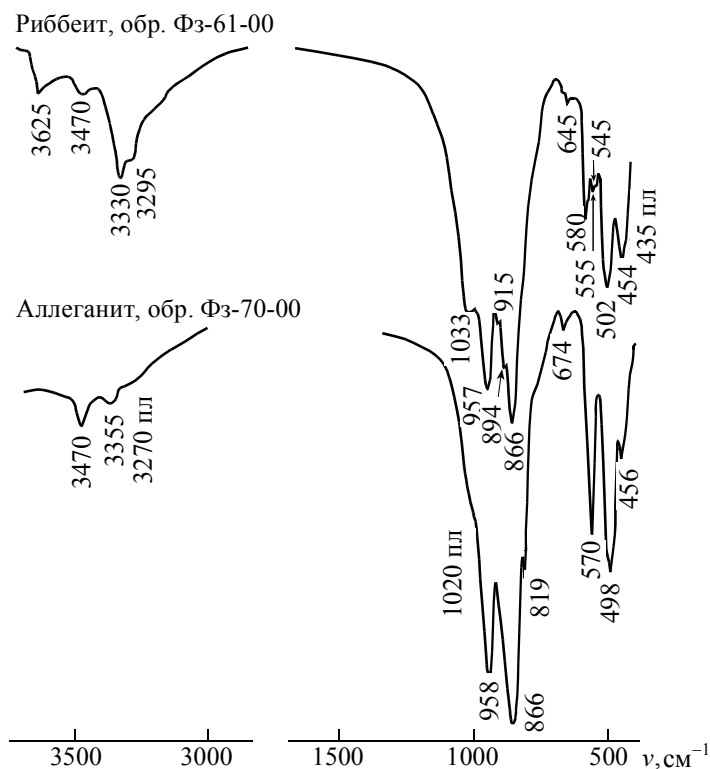


Рис. 26. ИК-спектры риббеита и аллеганита Южно-Файзулинского месторождения пл – плечо пика (то же для рис. 31, 35, 37, 41–43).

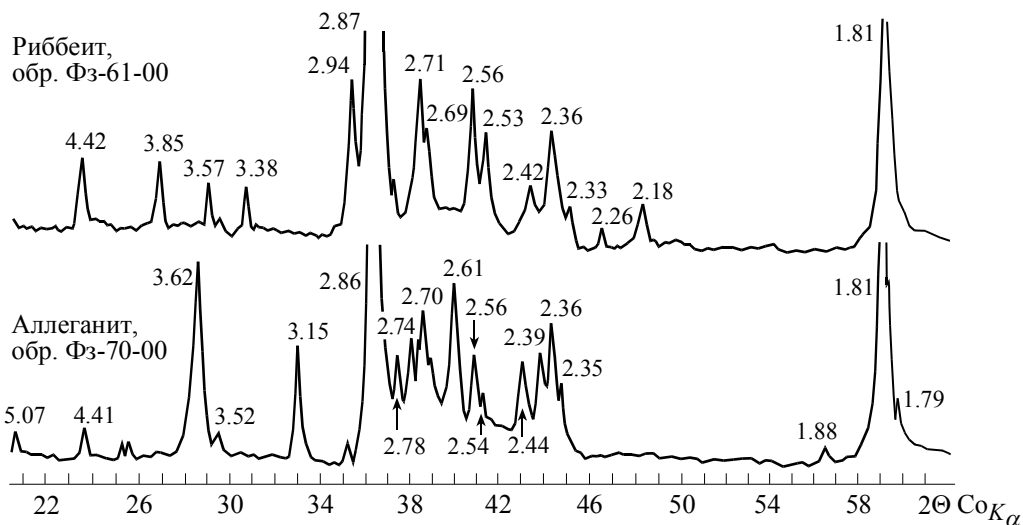


Рис. 27. Фрагменты порошковых рентгенограмм риббеита и аллеганита Южно-Файзулинского месторождения Цифрами над пиками отмечены межплоскостные расстояния (в Å).

анализов показали (табл. 15), что оба минерала характеризуются низкими концентрациями примесных элементов (Al, Fe и Mg); существенные различия в химическом составе риббеита и аллеганита не установлены. Определение содержания воды и фтора в файзулинских риббеите и аллеганите не проводилось.

Ранее предполагалось (Dann, 1985; Yau, Reacor, 1986), что именно различия в соотношениях катионов или OH-групп и фтора способствуют кристаллизации минералов из групп либо гумита, либо лейкофеницита (к которым принадлежат аллеганит и риббеит соответственно). Полученные нами

анализы показывают, что концентрации магния, а также железа, алюминия, титана и кальция не являются главным фактором устойчивости риббеита или аллеганита. О роли же фтора пока судить трудно из-за недостатка фактических данных.

Видимо, возможность образования одной из двух полиморфных модификаций соединения $Mn_5(SiO_4)_2(OH)_2$ контролируется не столько кристаллохимическими факторами, сколько температурой и давлением минералообразования. Влияние этих параметров в первом приближении можно проследить по косвенным признакам. Так, вычисленная с учетом химического состава и объема элементарной ячейки плотность южнофайзулинского риббеита (обр. Фз-61-2000) и аллеганита (обр. Фз-71-2001) равна 4.00 и 3.97 г/см³ соответственно. Риббеит почти на 1% плотнее аллеганита. Поэтому увеличение давления в принципе должно благоприятствовать образованию именно риббеита. Однако разница в плотности изученных фаз крайне мала. Следовательно, равновесие риббеит–аллеганит мало зависит от давления. Зависимость от температуры прослеживается более явственно. Все известные находки риббеита связаны со слабометаморфизованными («*essentially unmetamorphosed*») марганцевыми отложениями. В то же время аллеганит встречается в породах, уровень метаморфизма которых варьирует в очень широких пределах. Например, *PT*-параметрами пренит-актинолитовой фации оценивается степень преобразования месторождения Манга Хром в Калифорнии (Flohr, Huebner, 1992), зеленосланцевой – Малоседельниковского и Бородулинского на Среднем Урале (Брусницын, 2000; Перова, 2004), амфиболитовой – Балд Кноб в Северной Калифорнии, США (Winter *et al.*, 1983) и т. д. Отсюда разумно допустить, что поле стабильности риббеита ограничивается относительно областью низких температур, а аллеганита – значительно шире и смещено в сторону высоких температур.

Очень интересен и также не вполне ясен вопрос о причинах совместного нахождения двух полиморфных минералов в одной породе, как это имеет место с риббеитом и аллеганитом на месторождениях Комбат и Южно-Файзулинском. Возможно, *PT*-условия метаморфизма марганцевых пород здесь 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, происходившего 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 *PT*-параметрах пренит-пумпеллиитовой фации даже геологически значимого отрезка времени недостаточно для полной трансформации риббеита в аллеганит.

Лейкофёнит (?). Результаты рентгенофазового анализа некоторых образцов гаусманнит-тефроитовых агрегатов Кожаевского месторождения дают основание предполагать в них примесь лейкофёнита. Однако эти данные нуждаются в проверке и уточнении.

МИНЕРАЛЫ ГРУППЫ ГРАНАТА. В марганцевых месторождениях Южного Урала данная группа представлена тремя минеральными видами: **андрадитом** $Ca_3Fe^{3+}_2(SiO_4)_3$, **гроссуляром** $Ca_3Al_2(SiO_4)_3$ и **спессартином** $Mn^{2+}_3Al_2(SiO_4)_3$.

В распределении гранатов наблюдается четкая закономерность. Андрадит типичен для пород, обогащенных кремнием ($Mn/[Mn+Si] < 0.5$), железом и кальцием. При снижении содержания железа и увеличении алюминия андрадит постепенно переходит в гроссуляр. Спессартин же кристаллизуется в отложениях, обладающих низкими концентрациями и кальция, и железа. В этом случае гранат является главным минералом-концентратором алюминия. И так как количество алюминия в породе обычно небольшое, то и спессартин в них всего лишь второстепенный компонент. В отличие от андрадита и гроссуляра образование спессартина мало зависит от соотношения в породе марганца и кремния. При высоких значениях $Mn/[Mn+Si]$ в породе спессартин ассоциирует с тефроитом, родохрозитом, кариопилитом и др., а при низких – с родонитом, кварцем, парсеттенситом и др. Для Южно-Файзулинского месторождения очень характерен парагенезис спессартина с кварцем, родохрозитом, пироксмангитом и марганцевым клинохлором.

Все три минерала нередко присутствуют в породах одной рудной залежи. Но при этом гранаты разных минеральных видов никогда не встречаются вместе (в полностью одинаковых по составу породах, тем более в сингенетичных сростках), они всегда пространственно разобщены. Например, на месторождении Кызыл-Таш широко распространен андрадит, но на флангах рудоносной постройки, где повышаются концентрации алюминия, андрадит заменяется гранатом своеобразного гроссуляр-спессартинового состава (Старикова, 1999; Старикова и др., 2004). Близкая ситуация установлена и для месторождения Казган-Таш. Еще более контрастная картина выявлена Т. А. Семковой (2002) на Кожаевском месторождении. В пределах его рудного тела обнаружен практически полный изоморфный ряд от марганцевого андрадита, через марганцевый гроссуляр до спессартина с небольшим содержанием кальция и железа. Причем видовой состав гранатов здесь быстро варьирует от слоя к слою в соответствии с химическим составом породы.

Таблица 16

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

Компо- нент	Месторождение																
	Кызыл-Таш						Казган-Таш			Уразовское					Средне- Файзулинское		
	1	2	3	4	5	6	7*	8*	9*	10	11	12	13	14	15	16	17
SiO ₂	35.34	35.46	35.37	36.07	39.18	36.54	36.30	35.76	36.05	35.77	35.64	36.27	36.49	35.99	35.30	36.26	36.49
TiO ₂	0.00	0.00	0.66	0.38	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.09	0.06	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00
Al ₂ O ₃	0.00	1.07	9.19	6.26	4.78	7.24	5.22	5.54	7.21	6.07	4.62	6.82	6.27	2.16	0.61	8.58	9.00
Fe ₂ O ₃ ^{общ}	30.37	28.04	19.12	31.83	25.38	19.52	22.21	18.99	18.19	23.00	24.84	21.89	22.75	27.66	30.38	16.50	16.84
MnO ^{общ}	6.33	7.36	8.62	9.81	5.23	9.80	7.99	14.11	12.96	5.16	4.77	7.20	5.55	2.28	2.33	13.98	13.62
CaO	27.84	28.03	27.17	25.76	28.42	26.84	28.17	25.52	25.39	30.58	30.09	28.20	29.08	31.74	31.58	24.32	24.15
Сумма	99.87	99.95	100.12	100.10	99.99	99.93	99.89	99.92	99.80	100.58	100.05	100.44	100.20	99.83	100.21	99.64	100.10
Коэффициенты рассчитаны на 8 катионов																	
Si	3.03	3.02	2.90	3.00	3.02	3.02	3.02	2.98	2.99	2.94	2.97	2.99	3.02	3.02	2.98	3.00	2.95
Al	0.00	0.00	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.01	0.06	0.03	0.01	0.00	0.00	0.02	0.00	0.05
Сумма Т	3.03	3.02	3.00	3.00	3.02	3.02	3.02	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.02	3.02	3.00	3.00	3.00
Ti	0.00	0.00	0.04	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al	0.00	0.11	0.79	0.61	0.47	0.70	0.51	0.52	0.69	0.53	0.42	0.65	0.61	0.21	0.04	0.84	0.81
Fe ³⁺	1.96	1.79	1.17	1.37	1.51	1.22	1.40	1.19	1.13	1.42	1.55	1.35	1.37	1.75	1.93	1.03	1.02
Mn ³⁺	0.02	0.08	0.00	0.00	0.00	0.06	0.07	0.29	0.18	0.05	0.02	0.00	0.00	0.02	0.03	0.13	0.17
Сумма В	1.97	1.98	2.00	2.00	1.98	1.98	1.98	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	1.98	1.98	2.00	2.00	2.00
Fe ²⁺	0.00	0.00	0.01	0.01	0.09	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00
Mn ²⁺	0.44	0.45	0.60	0.69	0.37	0.62	0.49	0.72	0.75	0.31	0.31	0.50	0.39	0.14	0.14	0.84	0.76
Ca	2.56	2.55	2.39	2.30	2.54	2.38	2.51	2.28	2.25	2.69	2.69	2.49	2.57	2.86	2.86	2.16	2.24
Сумма А	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
O ²⁻	12.02	12.01	11.95	12.00	12.01	12.01	12.01	11.99	12.00	11.97	11.99	12.00	12.01	12.01	11.99	12.00	11.98
Коэффициенты рассчитаны на 8 катионов																	
Кожаевское				Биккуловское								Северо-Файзулинское					
	18	19	20	21	22*	23*	24*	25	26*	27*	28	29	30*	31	32	33	34
SiO ₂	36.53	36.14	35.94	35.23	36.33	35.02	35.83	35.20	35.30	34.17	34.40	35.84	34.52	35.50	35.25	37.14	36.37
TiO ₂	0.40	0.32	0.02	0.30	0.00	0.00	0.34	0.00	0.00	0.00	1.64	0.35	0.20	0.48	0.99	0.23	0.47
Al ₂ O ₃	8.64	6.68	2.74	2.93	5.03	0.68	8.03	2.18	6.93	4.42	4.42	9.22	8.12	3.62	4.16	7.62	5.99
Fe ₂ O ₃ ^{общ}	17.63	20.78	26.06	27.04	23.62	30.21	19.02	25.95	20.96	24.61	22.93	17.39	21.09	25.85	23.63	20.41	21.02
Cr ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.38	0.18	0.00	0.00	0.18	0.17	0.19	0.00	0.19	0.00	0.00	0.00	0.00
V ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.13	0.00	0.00	0.00	0.00
MnO ^{общ}	12.28	14.50	11.92	9.98	4.79	2.90	8.05	6.93	5.99	4.10	5.51	7.87	5.96	8.01	10.17	5.34	5.77
CaO	24.26	21.95	23.73	24.64	29.86	31.01	27.71	29.55	30.64	31.49	30.91	29.96	29.72	27.03	25.45	29.84	30.30
Сумма	99.74	100.36	100.42	100.12	100.01	99.99	99.98	100.04	100.00	99.96	100.00	99.96	99.94	100.49	100.56	100.57	100.06
Коэффициенты рассчитаны на 8 катионов																	
Si	3.03	3.02	3.05	3.00	3.01	2.96	2.94	2.96	2.91	2.93	2.86	2.92	2.84	2.98	2.99	3.03	3.00
Al	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.06	0.04	0.09	0.07	0.14	0.08	0.16	0.02	0.01	0.00	0.00
Сумма Т	3.03	3.02	3.05	3.00	0.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.03	3.00
Ti	0.03	0.02	0.00	0.02	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.10	0.02	0.01	0.03	0.06	0.01	0.03
Al	0.84	0.66	0.27	0.29	0.49	0.03	0.72	0.18	0.58	0.35	0.21	0.81	0.63	0.34	0.40	0.73	0.58
Fe ³⁺	1.09	1.30	1.66	1.69	1.46	1.92	1.18	1.66	1.29	1.54	1.45	1.07	1.30	1.63	1.50	1.23	1.30
Cr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.02	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
V	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
Mn ³⁺	0.01	0.00	0.02	0.00	0.00	0.03	0.08	0.16	0.12	0.10	0.15	0.10	0.04	0.00	0.04	0.00	0.08
Сумма В	1.97	1.98	1.95	2.00	1.99	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	1.97	2.00
Fe ²⁺	0.00	0.00	0.00	0.03	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00
Mn ²⁺	0.85	1.03	0.84	0.72	0.34	0.18	0.48	0.34	0.30	0.19	0.24	0.44	0.37	0.57	0.69	0.37	0.32
Ca	2.15	1.97	2.16	2.25	2.65	2.82	2.52	2.66	2.70	2.81	2.76	2.56	2.63	2.43	2.31	2.61	2.68
Сумма А	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
O ²⁻	12.02	12.01	12.03	12.00	12.01	11.98	11.98	11.98	11.96	11.97	11.98	11.97	11.93	11.99	12.00	12.02	12.00

Примечание. Анализы, отмеченные звездочкой, выполнены в лаборатории растровой электронной микроскопии и микроанализа геологического факультета СПбГУ на растровом электронном микроскопе SEM-501B (Philips), снабженном спектрометром EDAX-9100 (Mickrospec) (аналитик А. Р. Нестеров), остальные – в лаборатории растровой электронной микроскопии и микроанализа ЗАО «Механобр-Аналит» на растровом электронном микроскопе Camscan 4DV, снабженном спектрометром Link-1000 (аналитики Ю. Л. Крецер, А. И. Брусницын). При расчете коэффициентов в кристаллохимических формулах

разделение катионов по валентности проведено исходя из стехиометрии андрадита и необходимости соблюдения электронейтральности молекул. *Разновидности пород*: 1 и 2 – джаспериты (обр. КТ-138), 3 и 4 – андрадит-родонитовая (3 – обр. КТ-43-1, 4 – обр. КТ-115-4), 5 и 6 – родонит-гематит-андрадитовая (обр. КТ-46-1, зональный кристалл: 5 – центр, 6 – край), 7–9 – андрадит-гематит-кальцит-тефроитовая (7 и 8 – обр. Кз-2, 9 – обр. Кз-10), 10 – джасперит (обр. Ур-9-96), 11–14 – андрадит-родонитовая (11 и 12 – обр. Ур-1-96, зональный кристалл: 11 – центр, 12 – край, 13 – обр. Ур-19-96, 14 – обр. Ур-60-96), 15 – джасперит (обр. Фз-40-99), 16 и 17 – родонит-гематит-андрадитовая (обр. Фз-24-97), 18–21 – андрадит-родонитовые (18 и 19 – обр. Кж-24-01, 20 и 21 – обр. Кж-25-01), 22 и 23 – джаспериты (обр. Бк-104), 24 – пумпеллит-пьемонтит-андрадит-кариопилитовая (обр. Бк-72), 25–27 – кварц-родонит-андрадитовая (25 – обр. Бк-6, 26 и 27 – обр. Бк-77), 28–30 – парсеттенсит-гематит-кварц-андрадитовая (28 и 29 – обр. Бк-30, 30 – обр. Бк-31), 31 и 32 – родонит-андрадитовый прослой среди полосчатой гематит-браунит-кварцевой породы (обр. Фз-33-99), 33 и 34 – массивная гематит-браунит-кварцевая порода (обр. Фз-34-99).

По форме выделений и физическим свойствам гранаты южноуральских месторождений очень похожи друг на друга. Морфология выделений гранатов разнообразна. Это криптозернистые агрегаты глобулярной или однородной (фарфоровидной) структуры. Мелкие (0.1–0.2 мм) зерна округлой формы, равномерно рассеянные в породе или собранные в короткие цепочки и линзы. Относительно крупные (около 0.3 мм, максимум до 0.5 мм) идиоморфные зерна с сечением в виде правильного шестиугольника или ромба, расположенные в массе крупнотаблитчатого родонита (фото 5, а). Иногда внутри таких кристаллов андрадита наблюдаются включения гематита. Интересные выделения андрадита обнаружены на месторождении Кызыл-Таш. Здесь в андрадит-родонитовой породе гранат изредка образует тонкие (не более 1 мм мощностью) прожилки, выполненные концентрически-зональными агрегатами размером до 0.5 мм в поперечнике, напоминающими по строению оолиты (фото 5, б). Каждая зона «оолита» сложена мельчайшими (не более 0.01 мм) зернами андрадита. Количество андрадитовых «колец» варьирует от одного до четырех, а пространство между ними может быть заполнено родонитом и/или кальцитом, причем, как правило, это монокристаллы. Интересно, что огранка внешних поясов «оолитов» нередко типична для кристаллов граната.

В образцах гранаты имеют светло-зеленую, желтую, бежевую до темно-коричневой окраску. В шлифах андрадит бледно-зеленый до бесцветного; гроссуляр и спессартин не окрашены. Очень часто у гранатов, особенно у андрадита, проявлено слабое двупреломление.

Химические анализы гранатов представлены в табл. 16 и 17. Соотношение $Al/(Al+Fe)$ в ряду андрадит–гроссуляр изменяется от 0.0 до 0.8, но большинство анализов отвечает андрадиту с $Al/(Al+Fe) = 0.10–0.45$ (рис. 28). Пропорции марганца и кальция колеблются в интервале $Mn/(Mn+Ca) = 0.05–0.50$ при среднем значении около 0.20. В крупных кристаллах андрадита иногда проявлена зональность: от центра к краю в них нарастают концентрации алюминия и марганца. Состав спессартина более однородный. Соотношения главных элементов в нем варьируют в узком диапазоне: $Mn/(Mn+Ca) = 0.88–0.95$, $Al/(Al+Fe) = 0.87–1.00$. Исключение составляет только гранат из месторождения Кызыл-Таш. Его химический состав крайне мало отличается от гроссуляра, к спессартину он отнесен лишь формально, так как $Mn/(Mn+Ca) = 0.51$. Гранаты с величиной $Mn/(Mn+Ca)$ от 0.51 до 0.88 в изученных породах не найдены. Возможно, в условиях низких температур и давления этот интервал соответствует разрыву изоморфной смесимости марганца и кальция в спессартине.

Главные линии рентгенограмм и метрики решетки изученных гранатов следующие $d(\text{Å})/I$: андрадит (обр. КТ-43-1, анализ 3 в табл. 16) – 2.989/100, 2.674/92, 2.536/22, 2.348/17, 2.186/29, 1.940/33, 1.662/29, 1.605/33 ($a = 1.959 \text{ Å}$); гроссуляр (обр. КТ-105, анализ 1 в табл. 17) – 2.970/62, 2.656/100, 2.425/27, 2.330/15, 2.166/19, 2.100/23, 1.926/20, 1.720/13, 1.683/13, 1.648/17, 1.587/48 ($a = 11.673 \text{ Å}$); спессартин (обр. Фз-216-98, анализ 15 в табл. 17) – 2.901/30, 2.594/100, 2.369/18, 2.274/15, 2.119/25, 1.885/18, 1.675/30, 1.610/25, 1.552/30 ($a = 11.611 \text{ Å}$).

МИНЕРАЛЫ ГРУППЫ ЭПИДОТА. Эти минералы представлены изоморфным рядом *эпидот* $Ca_2Fe^{3+}Al_2(SiO_4)(Si_2O_7)O(OH)$ –*пьемонтит* $Ca_2Mn^{3+}Al_2(SiO_4)(Si_2O_7)O(OH)$. Обычно они присутствуют в качестве второстепенных или акцессорных фаз, но в породах, обогащенных вулканомиктовым веществом, их количество резко возрастает. Например, на Уразовском и Биккуловском месторождениях установлены своеобразные марганцовистые туффиты, в которых эпидот является главным минералом.

Формы выделений у обоих минералов однотипны. В собственно марганцевых породах они чаще всего наблюдаются в виде короткопризматических или таблитчатых кристаллов размером от 0.1 до 0.5 мм по удлинению. В марганцовистых туффитах четко выделяются, как минимум, две генерации эпидота (пьемонтита). Эпидот-I непосредственно замещает обломки тонкокристаллического и стекловидного вулканогенного материала. Минерал представлен однородной тонкодисперсной (фарфоровидной) массой с участками колломорфного, глобулярного или концентрически-зонального строения и характерными трещинами синерезиса (фото 5, в). Эпидот-II образуется путем собирательной перекристаллизации эпидота-I. Поздний эпидот представлен хорошо ограненными индивидами игольчатой или удлиненно-призматической формы размером до 1 мм по удлинению. Обычно они собраны в

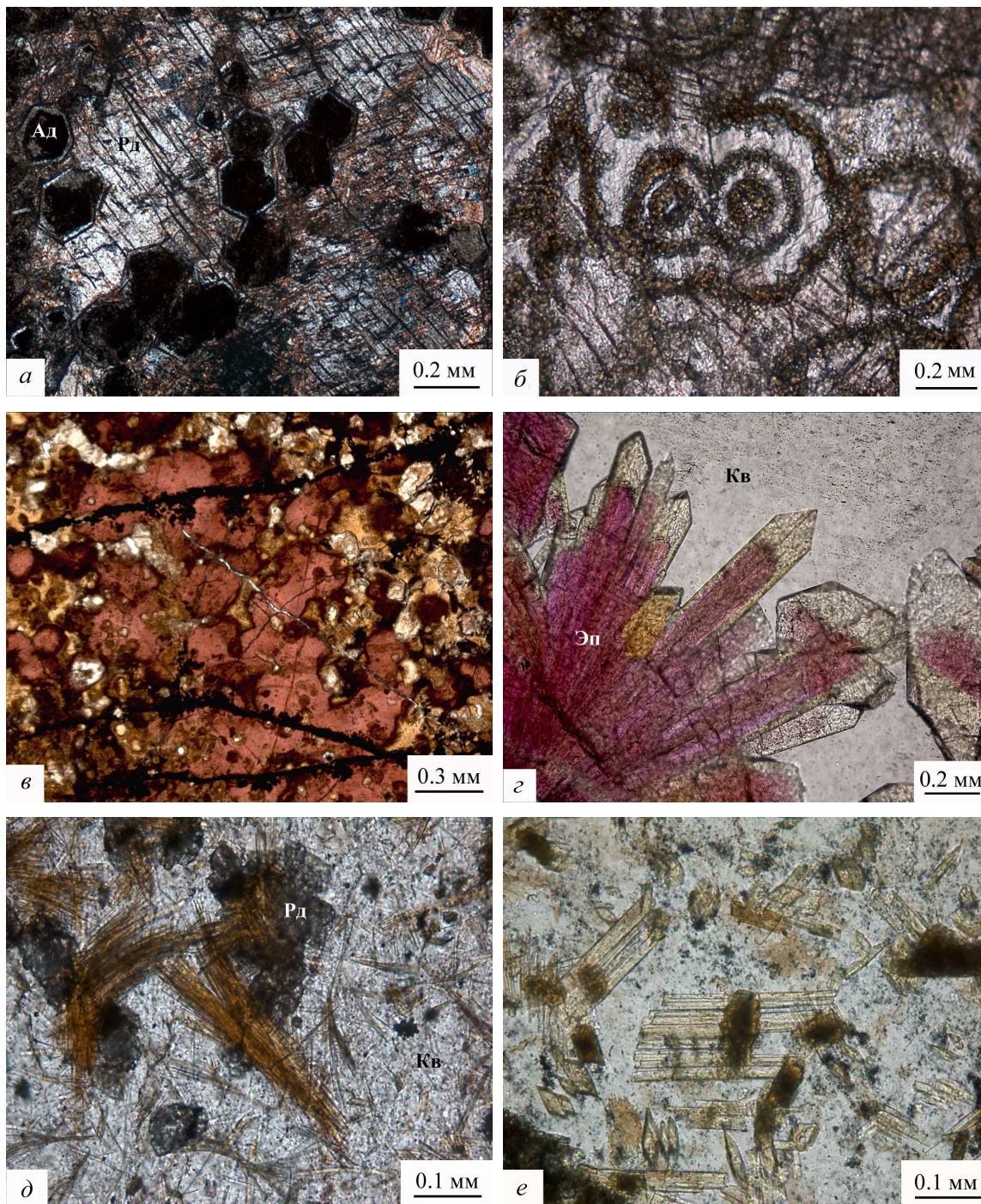


Фото 5. Минералы марганцевых пород

a – включения зональных кристаллов андрадита в таблитчатом родоните (перламутровые просечки – кальцит); *б* – концентрически-зональные агрегаты андрадита в кальците, в верхней части кадра – зерно родонита; *в* – скрыто-кристаллический глобулярный агрегат марганцевого эпидота-I в сростках с кварцем (белый) и парсеттенситом (коричневый); *г* – радиально-лучистый сросток зональных кристаллов эпидота-II (центральная малиновая зона обогащена марганцем, внешние зоны практически лишены его); *д* – сноповидные агрегаты ферривинчита в родонит-кварцевой массе; *е* – обрастание эгирин-авгита (темный) призматическими зернами ферривинчита (белая масса – кварц). *Фотографии шлифов: а* – в скрещенных николях, *б-е* – без анализатора. *Минералы:* Ад – андрадит, Рд – родонит, Кв – кварц, Эп – эпидот. *Месторождения: а и б* – Кызыл-Таш, *в и г* – Биккуловское, *д и е* – Северо-Файзулинское.

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

Компонент	Месторождение																
	Кызыл-Таш		Казган-Таш				Кожаевское						Южно-Файзулинское				
	1	2	3*	4*	5*	6*	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17*
SiO ₂	37.44	36.94	37.07	36.10	36.29	36.73	37.76	37.95	38.07	34.87	36.08	36.28	35.71	36.80	37.03	37.03	36.56
TiO ₂	0.33	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.57	0.29	0.11	0.22	0.00	0.00	0.23	0.00	0.21	0.00	0.14
Al ₂ O ₃	15.84	16.70	14.87	12.07	12.14	9.07	12.30	16.73	16.48	17.81	19.78	20.01	17.66	21.03	20.84	20.89	20.86
Fe ₂ O ₃ ^{общ}	5.98	6.46	7.48	13.13	12.86	11.56	15.80	7.84	7.30	1.95	2.97	1.68	2.56	1.78	1.03	2.02	1.16
MnO ^{общ}	18.43	23.03	20.25	12.45	14.78	22.69	17.00	19.20	19.46	41.11	37.58	38.51	41.93	38.56	38.22	36.91	38.24
CaO	21.73	16.77	20.06	25.89	23.48	19.39	17.20	18.97	18.82	3.44	3.80	3.54	1.80	2.04	3.28	3.73	3.38
Сумма	99.74	99.90	99.73	99.64	99.55	99.44	100.63	100.98	100.24	99.83	100.21	100.02	99.89	100.21	100.61	100.58	100.34
Коэффициенты рассчитаны на 8 катионов																	
Si	3.00	2.99	3.00	2.94	2.97	3.06	3.00	3.03	3.05	2.91	2.96	2.98	2.98	3.02	3.01	3.01	2.98
Al	0.00	0.01	0.00	0.06	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.09	0.04	0.02	0.02	0.00	0.00	0.00	0.02
Сумма Т	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.06	3.00	3.03	3.05	3.00	3.00	3.00	3.00	3.02	3.01	3.01	3.00
Ti	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.02	0.01	0.01	0.00	0.00	0.02	0.00	0.01	0.00	0.01
Al	1.50	1.58	1.42	1.09	1.14	0.89	1.15	1.57	1.56	1.66	1.87	1.92	1.71	2.02	2.00	2.00	1.99
Fe ³⁺	0.36	0.39	0.45	0.80	0.79	0.72	0.82	0.38	0.38	0.12	0.13	0.08	0.16	0.00	0.00	0.00	0.00
Mn ³⁺	0.12	0.03	0.13	0.11	0.08	0.33	0.00	0.00	0.00	0.21	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
Сумма В	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	1.94	2.00	1.97	1.95	2.00	2.00	2.00	2.00	2.02	2.01	2.00	2.00
Fe ²⁺	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.13	0.09	0.06	0.00	0.05	0.02	0.00	0.11	0.06	0.12	0.06
Mn ²⁺	1.13	1.55	1.26	0.74	0.94	1.27	1.14	1.29	1.32	2.69	2.61	2.67	2.84	2.67	2.63	2.54	2.64
Ca	1.87	1.45	1.74	2.26	2.06	1.73	1.73	1.62	1.62	0.31	0.34	0.31	0.16	0.18	0.29	0.33	0.30
Сумма А	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	2.96	2.98	2.99	3.00
O ²⁻	12.00	12.00	12.00	11.97	11.99	12.03	12.02	12.03	12.03	11.96	11.98	11.99	12.00	12.03	12.02	12.01	12.00

Примечание. Анализы, отмеченные звездочкой, выполнены в лаборатории растровой электронной микроскопии и микроанализа геологического факультета СПбГУ на растровом электронном микроскопе SEM-501B (Philips), снабженном спектрометром EDAX-9100 (Mickrospec) (аналитик А. Р. Нестеров), остальные – в лаборатории растровой электронной микроскопии и микроанализа ЗАО «Механобр-Аналит» на растровом электронном микроскопе Camscan 4DV, снабженном спектрометром Link-1000 (аналитики Ю. Л. Крецер, А. И. Брусницын). При расчете коэффициентов в кристаллохимических формулах разделение катионов по валентности проведено исходя из стехиометрии гранатов и необходимости соблюдения электронной-тральности молекул. *Минералы*: 1, 3–9 – гроссуляр, 2, 10–17 – спессартин. *Разновидности пород*: 1 и 2 – одонит-гроссуляр-кариопилитовая (1 – обр. КТ-105, 2 – обр. КТ-107-12), 3–6 – андрадит-гематит-кальцит-тефроитовая (обр. Кз-10), 7–9 – альбит-гематит-гроссулярная (обр. Кж-4-00), 10–12 – родонитовая (10 – обр. Кж-3-00, 11 и 12 – обр. Кж-301-00); 13 – родохрозит-тефроит-гаусманитовая (обр. Кж-307-00), 14 и 15 – родохрозит-пироксмангитовая (14 – Фз-9-97, 15 – обр. Фз-216-98), 16 и 17 – родохрозит-спессартин-клинохлоровая линза в родохрозит-пироксмангит-кварцевой породе (обр. Фз-85-01).

параллельно-шестоватые или радиально-лучистые сростки (фото 5, з), которые слагают прожилки или небольшие гнезда среди тонкозернистых агрегатов эпидота-I или на их границе со скоплениями кварца, пумпеллиита, парсеттенсита и других минералов. Местами процессы перекристаллизации происходят настолько полно, что эпидот-I почти полностью вытесняется из породы, и тогда реликты вулканокластиков практически нацело слагаются сноповидными скоплениями крупных призматических кристаллов эпидота-II.

Физические свойства минералов группы эпидота закономерно трансформируются в зависимости от содержания в них трехвалентного марганца. Не содержащий марганца эпидот обладает зеленой окраской и слабым плеохроизмом в желто-зеленых тонах. Но даже при небольшой примеси Mn³⁺ минерал приобретает насыщенную малиновую окраску и специфические цвета плеохроизма: от яркого кроваво-малинового, через фиолетовый до лимонно-желтого. По таким чрезвычайно броским оптическим характеристикам марганцевые минералы группы эпидота легко узнаются в образцах и шлифах, даже если присутствуют в них в виде мелких зерен. Из-за особенностей оптических свойств за «пьемонтит» часто принимают марганцевый эпидот с любым содержанием трехвалентного марганца, что, согласно современным правилам номенклатуры, не верно (Strunz, Nickel, 2001; Franz, Liebscher, 2004; Armbruster e. a., 2006; Армбрустер и др., 2006).

Химический состав изученных минералов характеризуется значительными колебаниями содержания марганца и железа, при существенно меньших вариациях концентраций алюминия и кальция (табл. 18). Причем соотношения катионов в эпидоте и пьемонтите изменяются в соответствии с составом вмещающих их пород (рис. 29).

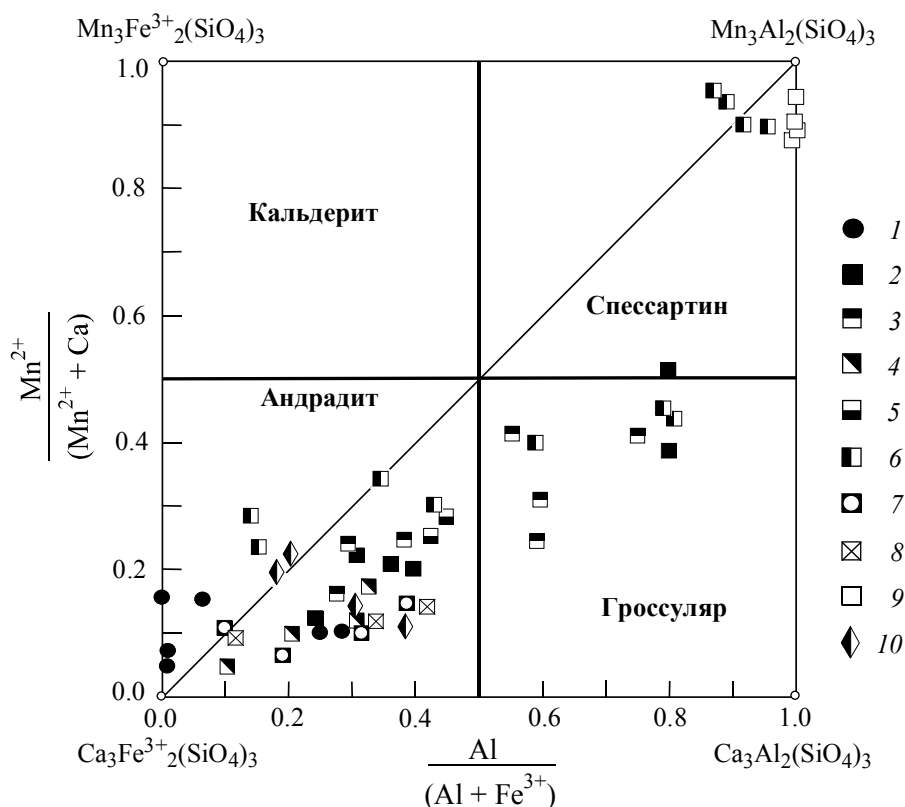


Рис. 28. Соотношение содержаний марганца, кальция, алюминия и железа в минералах группы граната 1 – гранат из джасперитов; 2–10 – гранаты из марганцевых пород. Месторождения: 2 – Кызыл-Таш, 3 – Казган-Таш, 4 – Уразовское, 5 – Средне-Файзулинское, 6 – Кожаевское, 7, 8 – Биккуловское (7 – южный участок, 8 – северный участок), 9 – Южно-Файзулинское, 10 – Северо-Файзулинское.

Все полученные материалы хорошо согласуются с результатами изучения других месторождений (Kawachi e. a., 1983; Reinecke, 1986a; Jiemenes-Millan, Velilla, 1993; Bonazzi, Menchetti, 2004, и др.). В оксидно-силикатных (браунитсодержащих) рудах присутствует исключительно пьомонит, максимально обогащенный марганцем: общее содержание этого элемента ($Mn^{2+} + Mn^{3+}$) составляет от 1.11 до 1.70 к.ф. Согласно расчетам, доминирующим является Mn^{3+} , его содержания находятся в интервале от 1.08 до 1.39 к.ф. Пьомонит такого состава встречается редко. Нам известны еще только две такие находки – на месторождениях Сант Марсель во Франции и Дайничи в Японии (Mottana, 1986; Higata e. a., 1995). На подавляющем же большинстве других объектов, в том числе и в браунитовых залежах, количество марганца в пьомоните несколько ниже – обычно около 1 к.ф. Mn^{3+} или даже менее.

В оксидно-карбонатно-силикатных (безбраунитовых) породах ситуация принципиально иная. Минералы ряда эпидот–пьомонит здесь характеризуются более широкими вариациями состава, но при этом высокие концентрации марганца для них в целом не свойственны. Чаще здесь встречается собственно эпидот ($Mn^{3+} < Fe^{3+}$ и $Al < 2.33$ к.ф.). Среднее содержание Mn^{3+} в нем равно около 0.20 к.ф., а Mn^{2+} – около 0.15 к.ф. Пьомонит ($Mn^{3+} > Fe^{3+}$ и $Al < 2.33$ к.ф.) в безбраунитовых ассоциациях довольно редок, количества Mn^{3+} в нем никогда не достигают 1 к.ф., составляя от 0.52 до 0.89 к.ф., а Mn^{2+} – в среднем 0.15 к.ф. В безбраунитовых породах кристаллы минерала нередко имеют зональный состав: в их ядре соотношения марганца и железа соответствуют пьомониту, а на краях – эпидоту (анализы 8 и 6 в табл. 18).

Приведем примеры кристаллохимических формул минералов:

Минерал	Порода	Формула
Эпидот	Без браунита	$(Ca_{1.87}Mn^{2+}_{0.13})_{2.00}(Fe^{3+}_{0.91}Mn^{3+}_{0.04}Al_{1.04})_{2.99}(Si_{3.01}O_{11})O(OH)_{1.01}$,
Пьомонит	Без браунита	$(Ca_{1.87}Mn^{2+}_{0.13})_{2.00}(Mn^{3+}_{0.68}Fe^{3+}_{0.34}Al_{1.98})_{3.00}(Si_{3.00}O_{11})O(OH)_{1.00}$,
Пьомонит	С браунитом	$(Ca_{1.81}Mn^{2+}_{0.19})_{2.00}(Mn^{3+}_{1.34}Fe^{3+}_{0.12}Al_{1.54})_{3.00}(Si_{3.00}O_{11})O(OH)_{1.01}$.

Они однозначно свидетельствуют о том, что возможность кристаллизации марганцевых эпидотов контролируется не только *PT*-параметрами, но и в значительной степени фугитивностью кислорода в

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

Компонент	Месторождение																
	Кызыл-Таш		Казган-Таш			Уразовское					Кусимовское						
	1	2	3*	4*	5*	6	7	8	9	10	11	12	13	14*	15	16	17*
SiO ₂	37.52	37.70	37.41	36.93	35.36	37.61	37.56	37.41	37.46	37.07	36.19	35.65	36.48	36.33	37.23	36.97	36.51
Al ₂ O ₃	21.41	22.83	21.92	19.48	17.00	21.61	22.14	20.95	21.55	19.48	15.76	13.06	16.27	15.58	18.48	19.46	15.98
Fe ₂ O ₃ ^{общ}	16.47	2.45	15.08	15.47	11.07	8.69	13.93	5.73	15.03	16.83	1.99	5.79	3.45	5.27	0.96	0.81	0.39
MnO ^{общ}	1.33	13.10	2.94	4.89	14.96	6.67	2.60	11.89	2.58	3.36	21.74	23.89	21.02	21.27	18.70	15.76	23.46
MgO	0.00	0.00	0.25	0.20	0.35	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CaO	21.62	21.18	20.43	20.60	19.29	23.07	21.83	21.79	21.70	21.70	20.41	18.13	19.04	18.15	21.39	22.56	19.68
Сумма	98.35	97.26	98.03	97.57	98.03	97.65	98.06	97.77	98.32	98.44	96.09	96.52	96.26	96.60	96.86	95.56	96.02
Коэффициенты рассчитаны на 8 катионов																	
Si	3.02	3.01	3.01	3.01	2.91	3.01	3.02	3.00	3.01	2.99	3.00	3.00	3.03	3.02	3.02	3.01	3.02
Al	0.00	0.00	0.00	0.00	0.09	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Сумма Т	3.02	3.01	3.01	3.01	3.00	3.01	3.02	3.00	3.01	3.00	3.00	3.00	3.03	3.02	3.02	3.01	3.02
Al	2.03	2.15	2.08	1.87	1.55	2.04	2.09	1.98	2.04	1.83	1.54	1.30	1.59	1.53	1.77	1.86	1.56
Fe ³⁺	0.95	0.14	0.91	0.96	0.68	0.52	0.84	0.34	0.91	1.02	0.12	0.37	0.22	0.33	0.06	0.05	0.02
Mn ³⁺	0.00	0.70	0.00	0.16	0.77	0.43	0.05	0.68	0.04	0.16	1.34	1.34	1.17	1.12	1.15	1.08	1.39
Сумма М	2.98	2.99	2.99	2.99	3.00	2.99	2.98	3.00	2.99	3.00	3.00	3.00	2.97	2.98	2.98	2.99	2.98
Fe ²⁺	0.04	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mn ²⁺	0.09	0.19	0.20	0.18	0.27	0.02	0.12	0.13	0.13	0.12	0.19	0.36	0.31	0.38	0.14	0.03	0.25
Mg	0.00	0.00	0.03	0.02	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ca	1.87	1.81	1.76	1.80	1.69	1.98	1.88	1.87	1.87	1.88	1.81	1.64	1.69	1.62	1.86	1.97	1.75
Сумма А	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
O ²⁻	12.02	12.01	12.01	12.01	11.96	12.01	12.01	12.00	12.01	12.00	12.00	12.00	12.01	12.01	12.01	12.00	12.01
Биккуловское																	
	18*	19*	20*	21*	22	23	24	25*	26*	27*	28*	29*	30*	31*	32*	33*	34*
SiO ₂	37.84	37.24	36.93	37.10	37.19	37.76	37.15	37.05	38.37	36.73	36.99	38.33	37.69	37.99	37.70	38.00	37.78
TiO ₂	0.00	1.84	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al ₂ O ₃	22.68	19.54	22.93	19.22	21.91	21.29	19.33	18.98	22.57	18.44	20.01	22.98	22.32	22.50	21.83	21.92	21.76
Fe ₂ O ₃ ^{общ}	11.98	14.25	14.89	8.85	11.61	12.13	15.75	15.55	4.45	11.62	16.48	13.84	14.48	12.44	7.48	3.05	1.32
Cr ₂ O ₃	0.12	0.16	0.14	0.00	0.00	0.00	0.00	0.13	0.00	0.21	0.16	0.16	0.13	0.13	0.00	0.00	0.00
MnO ^{общ}	2.64	2.40	0.84	10.91	4.66	4.58	3.02	4.41	11.35	8.86	1.79	0.84	0.78	3.00	10.25	12.98	15.27
MgO	0.25	0.00	0.00	0.19	0.00	0.00	0.00	0.18	0.00	0.53	0.31	0.00	0.15	0.71	0.20	0.00	0.00
CaO	21.51	22.98	21.28	21.41	22.59	22.46	22.24	21.27	21.94	21.26	22.11	22.41	22.48	21.92	19.64	21.13	21.89
Сумма	97.02	98.41	97.00	97.68	97.96	98.22	97.50	97.57	98.68	97.65	97.85	98.56	98.03	98.69	97.10	97.08	98.02
Коэффициенты рассчитаны на 8 катионов																	
Si	3.05	3.00	2.99	3.05	3.00	3.02	3.03	3.03	3.03	2.99	3.00	3.04	3.02	3.01	3.09	3.04	3.00
Al	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Сумма Т	3.05	3.00	3.00	3.05	3.00	3.02	3.03	3.03	3.03	3.00	3.00	3.04	3.02	3.01	3.09	3.04	3.00
Ti	0.00	0.11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al	2.15	1.86	2.17	2.15	1.83	2.01	1.86	1.83	2.10	1.76	1.91	2.15	2.10	2.10	2.12	2.07	2.03
Fe ³⁺	0.72	0.86	0.82	0.72	0.54	0.73	0.96	0.95	0.26	0.71	1.00	0.83	0.87	0.74	0.47	0.19	0.08
Cr	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00
Mn ³⁺	0.07	0.15	0.00	0.07	0.63	0.24	0.25	0.18	0.61	0.52	0.08	0.00	0.00	0.14	0.32	0.70	0.89
Сумма М	2.95	2.99	3.00	2.95	3.00	2.98	2.97	2.97	2.97	3.00	3.00	2.99	2.98	2.99	2.91	2.96	3.00
Fe ²⁺	0.00	0.00	0.09	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mn ²⁺	0.11	0.01	0.06	0.11	0.12	0.07	0.06	0.12	0.15	0.09	0.04	0.06	0.05	0.06	0.25	0.19	0.14
Mg	0.03	0.00	0.00	0.03	0.02	0.00	0.00	0.02	0.00	0.06	0.04	0.00	0.02	0.08	0.02	0.00	0.00
Ca	1.86	1.99	1.85	1.86	1.86	1.93	1.94	1.86	1.85	1.85	1.92	1.91	1.93	1.86	1.73	1.81	1.86
Сумма А	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	1.97	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
O ²⁻	12.03	12.04	12.01	12.03	12.00	12.01	12.02	12.02	12.01	12.00	12.00	12.04	12.01	12.01	12.05	12.02	12.00

П р и м е ч а н и е. Анализы, отмеченные звездочкой, выполнены в лаборатории растровой электронной микроскопии и микроанализа геологического факультета СПбГУ на растровом электронном микроскопе SEM-501B (Philips), снабженном спектрометром EDAX-9100 (Mickrospec) (аналитик А. Р. Нестеров), остальные – в лаборатории растровой электронной микроскопии и микроанализа ЗАО «Механобр-Аналит» на растровом электронном микроскопе Camscan 4DV, снабженном спектрометром Link-1000 (аналитики Ю. Л. Кремер, А. И. Бруницын). При расчете коэффициентов в кристаллохимических формулах разделение катионов по валентности проведено исходя из стехиометрии эпидота и необходимости соблюдения электронейтральности молекул. При определении коэффициентов для кислорода количество (ОН)-группы было принято за единицу. *Минералы:*

1, 3, 4, 6, 7, 9, 10, 18–21, 23–25, 28–32 – эпидот; 2, 5, 8, 11–17, 22, 26, 27, 33, 34 – пьомонтит. *Разновидности пород:* 1 – эпидот-родонитовая (обр. КТ-104-14), 2 – родонит-гроссуляр-кариопилитовая (обр. КТ-107-12), 3 – эпидот-гематит-родонитовая (обр. Кз-4), 4 и 5 – карипилит-гематит-родонитовая (4 – обр. Кз-7; 5 – обр. Кз-8), 6–9 – кварц-пьомонтитовая (6 и 7 – зональный кристалл, обр. Ур-10-96: 6 – центр, 7 – кайма, 8 и 9 – зональный кристалл, обр. Ур-11-96: 8 – центр, 9 – кайма), 10 – эпидот-родонитовая (обр. Ур-51-96), 11–14 – гематит-браунит-кварцевая (обр. Ку-7-00), 15–17 – браунит-родонитовая (15 и 16 – обр. Ку-4-99, 17 – обр. Ку-6-99), 18 – железистый туффит (обр. Бк-24), 19 и 20 – скарированный известняк, обр. Бк-75, зональный кристалл (19 – центр, 20 – кайма), 21–31 – марганцовистый туффит (парсеттенсит-пумпеллит-эпидотовая порода): 21–26 – минералы первой генерации (21 – обр. Бк-38, 22–25 – обр. Бк-39, 26 – обр. Бк-100), 27–31 – минералы второй генерации: 27 и 28 – обр. Бк-39, зональный кристалл (27 – центр, 28 – кайма), 29–31 – обр. Бк-73, 32–34 – марганцевые породы: 32 и 33 – пумпеллит-пьомонтит-андрадит-кариопилитовая (обр. Бк-72), 34 – парсеттенсит-гематит-кварц-андрадитовая (обр. Бк-33).

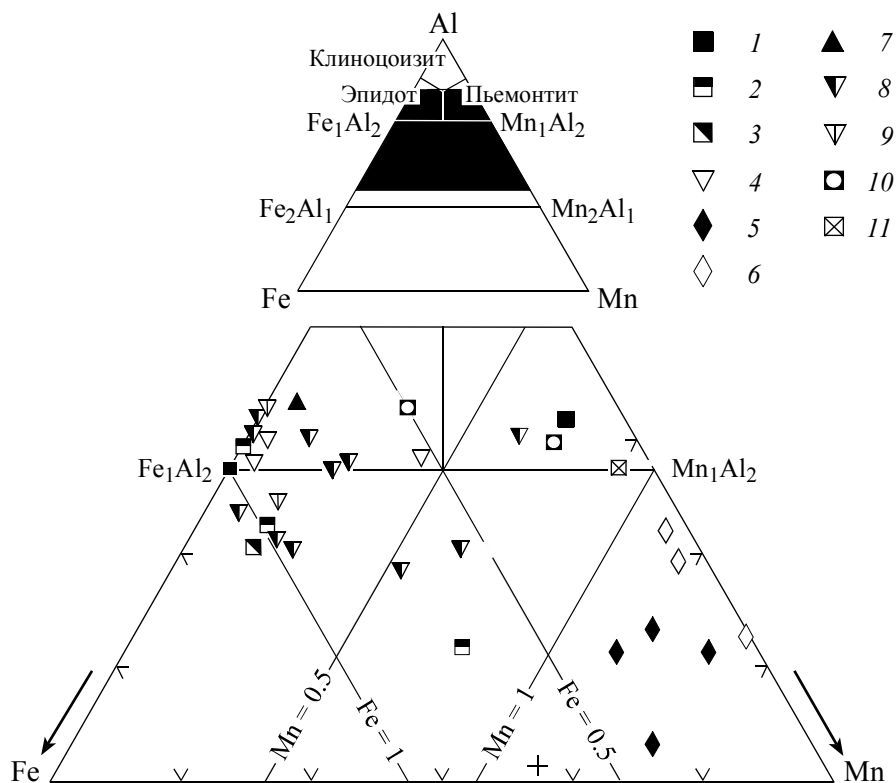
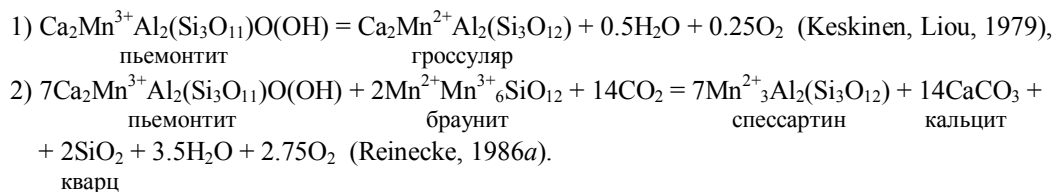


Рис. 29. Соотношение содержаний марганца, алюминия и железа в позиции М минералов группы эпидота. Месторождения: 1 – Кызыл-Таш, 2 – Казган-Таш, 3, 4 – Уразовское (породы: 3 – эпидот-родонитовая, 4 – кварц-пьомонтитовая), 5, 6 – Кусимовское (породы: 5 – браунит-кварцевая, 6 – браунит-родонитовая), 7–11 – Биккуловское (породы: 7 – железистые туффиты, 8 – марганцовистые туффиты, 9 – скарированные известняки, 10, 11 – марганцевые породы южного и северного участка соответственно).

среде минералообразования. Пьомонтит устойчив при относительно высокой концентрации кислорода, при снижении он замещается гранатом согласно реакциям типа



Экспериментально границы устойчивости пьомонтита и эпидота в координатах $T-f_{\text{O}_2}$ при $P_{\text{пл}} = 2$ кбар определены М. Кескинем и Ю. Лио (Keskinen, Liou, 1979, 1987). Согласно их данным, химически чистый пьомонтит $\text{Ca}_2\text{Mn}^{3+}\text{Al}_2(\text{Si}_3\text{O}_{12})(\text{OH})$ устойчив при высокой f_{O_2} и относительно низких температурах (см. рис. 55, б). Замещение Mn^{3+} на Fe^{3+} расширяет поле стабильности минерала в сторону более низких значений f_{O_2} и высоких температур. Не содержащий марганца эпидот устойчив практически во всем PTX -диапазоне низкоградного метаморфизма.

Отсюда понятно, что высокая фугитивность кислорода, способствовавшая появлению браунитовых ассоциаций, при наличии в них кальция и алюминия (как правило, поступающих в осадок в виде

вулканогенного материала) благоприятствует кристаллизации максимально обогащенного Mn^{3+} пьезомонтита. Безбраунитовые оксидно-карбонатно-силикатные породы, сложенные в основном силикатами Mn^{2+} , формировались в обстановке меньшей f_{O_2} , поэтому для них типичны минералы промежуточного пьезомонтит-эпидотового состава. Образование конкретного вида в данном случае контролировалось локальным распределением ведущих компонентов (Si, Al, Fe, Mn и Ca) в породе и флуктуациями f_{O_2} . Отметим также, что снижение концентрации Mn^{3+} при переходе от ранних генераций эпидота к поздним может быть обусловлено уменьшением f_{O_2} и/или увеличением температуры. Первый вариант нам кажется предпочтительнее.

Дифрактограммы изученных минералов соответствуют эталонным данным для группы эпидота (JCPD 29-288 и др.). Главные линии порошковые марганцевого эпидота (анализ 6 в табл. 18) следующие $d(\text{Å})/I$: 5.01/30, 4.02/30, 3.49/40, 3.41/25, 3.21/25, 2.90/100, 2.82/40, 2.69/45, 2.67/40, 2.60/50, 2.53/30, 2.40/50, 2.30/25, 2.16/20, 2.07/17, 2.05/15, 1.88/25. Параметры элементарной ячейки равны: $a = 8.88 \text{ Å}$, $b = 5.64 \text{ Å}$, $c = 10.16 \text{ Å}$, $\beta = 115.36^\circ$.

МИНЕРАЛЫ ГРУППЫ ПУМПЕЛЛИИТА. В марганцевых породах Южного Урала диагностированы три минеральных вида: *пумпеллиит-Mg*, *пумпеллиит-Fe* и *пумпеллиит-Mn*. Все они характерны для марганцевоносных отложений, обогащенных вулканогенным материалом. Впервые для региона марганцевые пумпеллииты были установлены на Учалинском месторождении (Плетнев, 1995б; Пирожок и др., 2000), позднее изучены нами на Биккуловском месторождении (Брусницын, 2009).

В породах Биккуловского месторождения пумпеллиит формирует призматические или игольчатые индивиды размером от 0.01 до 0.3 мм по удлинению. Кристаллы могут быть как одиночными, так и собранными в сноповидные, звездчатые, радиально-лучистые, параллельно-шестоватые и подобные им агрегаты. В марганцевистых туффидах удается выделить две генерации пумпеллиита. Первая представлена тонкозернистыми скоплениями, развивающимися в породе по реликтам вулканокластике, а также среди скрепляющей их массы. Интересно, что основной объем пумпеллиита-I сосредоточен именно в крупных обломках вулканитов, а цемент сложен преимущественно марганцевым эпидотом и/или пьезомонтитом. Пумпеллиит-II образуется в процессе собирательной перекристаллизации раннего пумпеллиита-I. Для него типичны довольно крупные (около 0.3 мм) призматические кристаллы, сростающиеся с марганцевым эпидотом-II и кварцем-II.

В образце пумпеллиит желтый, светло-бежевый до темно-коричневого. В шлифах бесцветен, слабый плеохроизм (от светло-желтого до бледно-розового) наблюдался только у пумпеллиита из марганцевых пород. По оптическим константам пумпеллиит очень сходен с безмарганцевым эпидотом.

Химический состав биккуловских пумпеллиитов своеобразен. Для него характерны широкие вариации концентрации магния, железа и марганца (табл. 19), количества которых прямо коррелируют с содержаниями этих элементов в породах (рис. 30). Так, содержание марганца последовательно нарастает при переходе от безрудных туффилов к железистым, марганцевистым туффидам и далее к марганцевым породам. Как правило, общее количество катионов марганца (0.25–1.02 к.ф.) выше, чем катионов железа (0.17–0.38 к.ф.) или магния (0.17–0.44 к.ф.). Следовательно, все пумпеллииты представлены марганцевыми разновидностями. Однако при определении конкретного минерального вида приходится учитывать еще одно важное обстоятельство. Количество кальция в минерале составляет от 1.62 до 1.98 к.ф., а не 2.00 к.ф., как в типовой кристаллохимической формуле пумпеллиита $Ca_2(Mg, Fe^{2+}, Mn^{2+})Al_2(Si_3O_{11})(OH, H_2O)_2 \cdot H_2O$. Дефицит катионов Ca^{2+} в первой позиции восполняется за счет дополнительного вхождения в нее Mn^{2+} , как это имеет место во многих Ca–Mn-силикатах (эпидоте, гранатах, родоните, аксинитах и т. п.). Соответственно на величину от 0.02 до 0.38 к.ф. снижается количество Mn^{2+} , заполняющего вместе с Mg и Fe^{2+} вторую позицию в формуле минерала. Содержание Mn^{2+} во второй позиции составляет от 0.04 до 0.83 к.ф., но чаще всего оно колеблется в более узком интервале (0.34–0.43 к.ф.) и сопоставимо или даже меньше количеств в ней катионов Mg или Fe^{2+} . Вместе с тем, согласно современной номенклатуре минералов группы пумпеллиита (Passaglia, Gottardi, 1973; Strunz, Nickel, 2001), заселенность именно данной позиции является определяющей при диагностике минеральных видов. Опираясь на такие правила, по преобладающему во второй позиции элементу мы должны выделить на Биккуловском месторождении три минеральных вида: пумпеллиит-Mg, -Fe и -Mn. Однако количества катионов Mg, Mn^{2+} и Fe^{2+} во второй позиции нередко бывают практически равными, и поэтому процедура выделения того или иного вида во многом носит формальный характер. Например, кристаллохимическая формула марганцевого пумпеллиита-Fe (анализ 8 в табл. 19) имеет вид $(Ca_{1.81}Mn^{2+}_{0.19})_{2.00}(Fe^{2+}_{0.36}Mg_{0.32}Mn^{2+}_{0.32})_{1.00}(Al_{1.98}Fe^{3+}_{0.01}Ti_{0.01})_{2.00}(Si_{3.00}O_{11})(OH)_2 \cdot H_2O$.

При таком подходе наиболее распространенным на месторождении оказывается марганцевый пумпеллиит-Mg. В данном случае все пумпеллииты рационально объединять в один вид (марганцевый пумпеллиит) и не использовать в его названии дополнительные индексы химических элементов.

Химический состав (масс. %) и коэффициенты в кристаллохимических формулах минералов группы пумпеллиита Биккуловского месторождения

Компонент	1*	2*	3*	4*	5	6*	7	8*	9*	10*	11*	12*	13*	14*	15*	16*	17*
SiO ₂	37.03	37.88	36.79	37.12	36.18	36.24	35.66	36.25	36.87	36.73	36.71	37.48	37.77	36.78	37.38	35.71	35.05
TiO ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.13	0.00	0.14	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.12	0.00	0.00	0.00
Al ₂ O ₃	24.08	24.10	22.36	23.91	20.48	19.71	20.15	20.07	20.44	22.09	21.73	23.70	23.30	20.26	22.30	13.54	16.45
Fe ₂ O ₃ ^{общ}	7.01	3.70	3.28	4.72	3.98	2.77	5.31	5.97	4.38	3.70	6.13	4.29	4.52	5.41	1.34	8.88	4.49
MnO ^{общ}	0.00	2.68	5.60	3.64	10.12	10.95	7.18	7.43	9.33	8.83	5.82	2.82	2.39	8.29	9.92	14.28	13.77
MgO	1.56	3.32	3.11	2.97	3.00	1.93	2.53	2.63	2.34	2.43	2.83	3.42	3.64	2.42	2.40	1.56	1.38
CaO	22.74	21.68	21.29	20.58	18.24	21.75	20.08	20.50	19.61	18.56	20.11	21.07	21.21	19.64	19.79	20.15	22.02
Сумма	92.42	93.36	92.43	92.94	92.13	93.35	91.05	92.85	92.67	92.34	93.34	92.84	92.84	92.92	93.22	94.25	93.16
Коэффициенты рассчитаны на 8 катионов																	
Si	3.04	3.06	3.01	3.02	3.01	2.99	3.00	3.00	3.05	3.05	3.00	3.03	3.05	3.05	3.05	3.01	2.96
Al	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04
Сумма Z	3.04	3.06	3.01	3.02	3.01	3.00	3.00	3.00	3.05	3.05	3.00	3.03	3.05	3.05	3.05	3.01	3.00
Ti	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00
Al	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	1.90	1.98	1.95	1.99	2.00	2.00	2.00	2.00	1.98	2.00	1.36	1.58
Fe ³⁺	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10	0.01	0.05	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.58	0.29
Mn ³⁺	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.13
Сумма Y	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
Al	0.32	0.30	0.15	0.29	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.15	0.10	0.27	0.25	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe ²⁺	0.44	0.18	0.20	0.29	0.28	0.07	0.36	0.33	0.26	0.23	0.38	0.26	0.27	0.33	0.08	0.00	0.00
Mn ²⁺	0.00	0.06	0.25	0.04	0.34	0.68	0.32	0.34	0.40	0.27	0.17	0.02	0.00	0.32	0.43	0.79	0.83
Mg	0.20	0.40	0.38	0.36	0.37	0.24	0.32	0.33	0.29	0.30	0.35	0.42	0.44	0.30	0.29	0.20	0.17
Сумма X	0.96	0.94	0.98	0.98	0.99	0.99	1.00	1.00	0.95	0.95	1.00	0.97	0.95	0.95	0.95	0.99	1.00
Mn ²⁺	0.00	0.12	0.14	0.21	0.38	0.08	0.19	0.18	0.25	0.35	0.23	0.17	0.16	0.26	0.26	0.17	0.02
Ca	2.00	1.88	1.86	1.79	1.62	1.92	1.81	1.82	1.75	1.65	1.77	1.83	1.84	1.74	1.74	1.83	1.98
Сумма W	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
(OH) ⁻	1.60	1.58	1.91	1.67	1.98	2.03	2.00	2.00	1.90	1.83	1.90	1.67	1.65	1.89	1.90	1.98	2.04
O ²⁻	11.40	11.42	11.09	11.33	11.02	10.97	11.00	11.00	11.10	11.17	11.10	11.33	11.35	11.11	11.10	11.02	10.96

Примечание. Анализы, отмеченные звездочкой, выполнены в лаборатории растровой электронной микроскопии и микроанализа геологического факультета СПбГУ (аналитик А. Р. Нестеров), остальные – в лаборатории растровой электронной микроскопии и микроанализа ЗАО «Механообр-Аналит» (аналитики Ю. Л. Креер, А. И. Брусничин). При расчете коэффициентов в кристаллохимических формулах разделение катионов по валентности проведено исходя из стехиометрии пумпеллиита и необходимости соблюдения электронной нейтральности молекул. *Минералы*: 1, 7 и 14 – пумпеллиит-Fe; 2–5, 10–13 – пумпеллиит-Mg; 6, 8 и 9, 15–17 – пумпеллиит-Mn. *Разновидности пород*: 1 – туффит, вмещающий рудоносные отложения (обр. Бк-112); 2 – скарнированный известняк (обр. Бк-102); 3 и 4 – железистый туффит (обр. Бк-24, зональный кристалл: 2 – центр, 3 – кайма); 5–11 – марганцовистый туффит, пумпеллиит-I: 5 и 6 – обр. Бк-38, 7 и 8 – обр. Бк-Бк-39, 9 и 10 – обр. Бк-100 (9 – пумпеллиит основной массы породы, 10 – пумпеллиит из псевдоморфозы по пироксену?), 11 – обр. Бк-101; 12–14 – марганцовистый туффит, пумпеллиит-II, обр. Бк-73 (13 и 14 – зональный кристалл: 13 – центр, 14 – кайма); 15–17 – марганцевые породы: 15 – пумпеллиит-пьемонтит-андрадит-кариопилитовая (обр. Бк-72), 16 и 17 – парсеттенит-гематит-кварц-андрадитовая (16 – обр. Бк-31, 17 – обр. Бк-32).

Тогда в марганцевых породах Биккуловского месторождения количество минеральных видов в группе пумпеллиита сократится с трех до одного. Сходное предложение ранее выдвигали С. Дасгупта с соавторами (Dasgupta e. a., 1991), но пока оно не нашло широкой поддержки. Отметим также, что иногда в изученных пумпеллиитах устанавливаются повышенные содержания алюминия (анализ 7 в табл. 19), который не только полностью заполняет третью кристаллохимическую позицию, но и частично входит во вторую (до 0.27 к.ф.). Крупные кристаллы пумпеллиита второй генерации иногда бывают зональными (анализы 3 и 4, 13 и 14 в табл. 19): от центра к краям в них снижаются концентрации алюминия и магния, но возрастает марганца и железа.

Дифрактограмма биккуловского пумпеллиита близка к эталонным данным (JCPD 35-514, 25-156, 39-1368). Главные линии порошкограммы пумпеллиита из марганцовистых туффитов (обр. Бк-39, анализы 7 и 8 в табл. 19) следующие $d(\text{Å})/I$: 4.75/18, 4.69/33, 4.41/14, 3.81/36, 3.04/19, 2.96/25, 2.95/25, 2.93/70, 2.90/100, 2.82/17, 2.73/32, 2.69/12, 2.67/13, 2.64/32, 2.52/28, 2.45/28, 2.33/21, 2.21/19, 1.16/11,

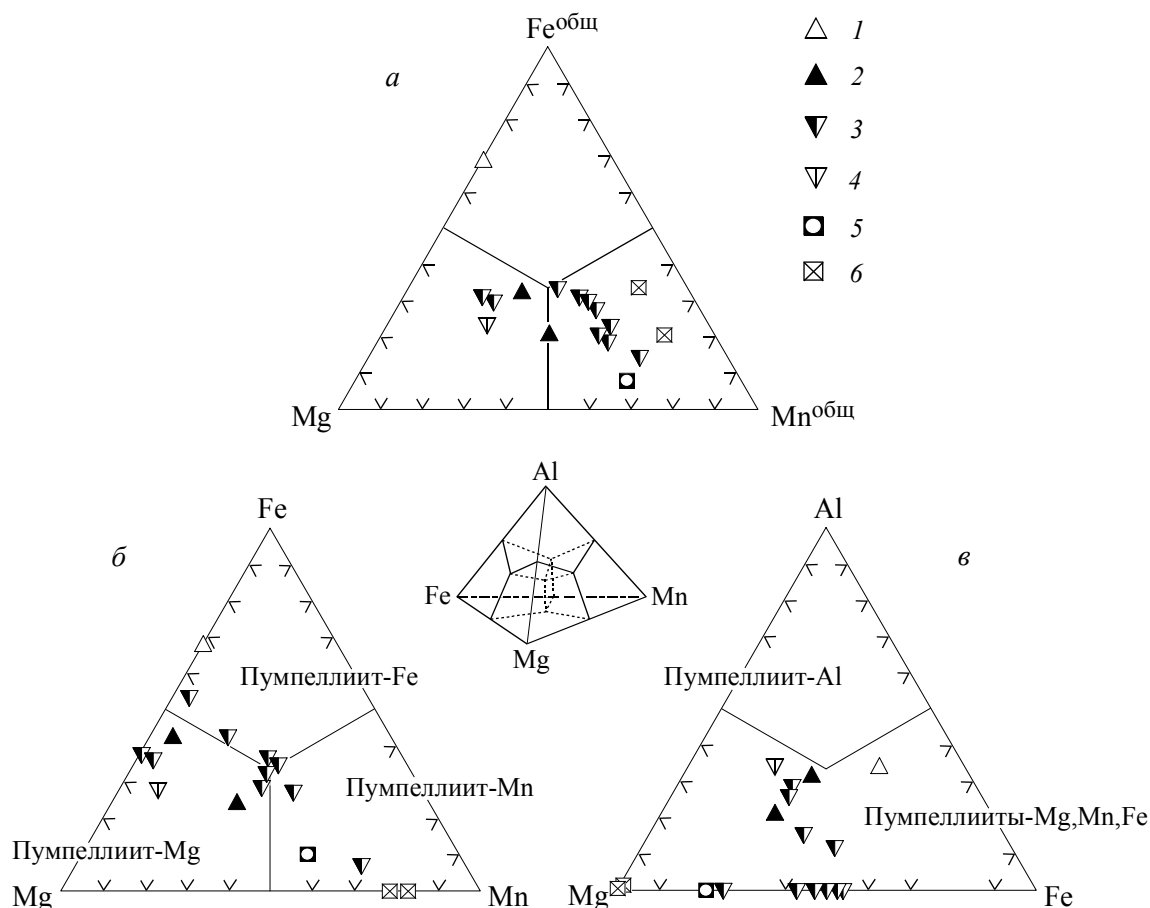


Рис. 30. Соотношение содержаний магния, железа, алюминия и марганца в минералах группы пумпеллиита Биккуловского месторождения

Диаграмма *a* построена для общих количеств элементов, диаграммы *б* и *в* – для элементов в позиции X. *Породы*: 1 – туффиты, 2 – железистые туффиты, 3 – марганцовистые туффиты, 4 – скарнированные известняки, 5, 6 – марганцевые породы: 5 – южного участка месторождения, 6 – северного участка месторождения.

2.12/14, 2.08/11, 1.88/10, 1.85/12, 1.70/12, 1.67/11, 1.60/24, 1.58/15. Параметры элементарной ячейки равны: $a = 8.83 \text{ \AA}$, $b = 5.93 \text{ \AA}$, $c = 19.16 \text{ \AA}$, $\beta = 97.2^\circ$.

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-Mn». Идеальная формула манганаксинита имеет вид $\text{Ca}_2\text{MnAl}_2(\text{BSi}_4\text{O}_{15})(\text{OH})$. 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 $(\text{Ca}_{2-x}\text{Mn}_x)\text{MnAl}_2(\text{BSi}_4\text{O}_{15})(\text{OH})$ (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 тинцениту предлагают относить аксинит с $\text{Ca} < 1.5$ к.ф. и $\text{Mn}^{\text{общ}} \geq 1.5$ к.ф. ($\text{Mn} \gg \text{Fe}$) (Sanero, Gottardi, 1968). Однако такой минерал в природе встречается чрезвычайно редко. Более того, содержание кальция в нем лишь очень немногим (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, выше такая ситуация была отмечена для групп эпидота и пумпеллиита. Ни здесь, ни в большинстве других примеров неполный изоморфизм $\text{Ca}^{2+} \leftrightarrow \text{Mn}^{2+}$ не служит основанием для выделения дополнительных минеральных видов. Не должно делаться исключение и для группы аксинита. В данной группе следует оставить один марганцевый вид – манганаксинит (он же аксинит-Mn).

Манганаксинит является типичным второстепенным минералом оксидно-карбонатно-силикатных

марганцевых пород Южного Урала (Барсанов, 1951; Калинин, 1978; Серков, 1993; Плетнев, 1995а; Брусницын, Семкова, Чуканов, 1997; Пирожок и др., 2000; Перова, Филиппова, 2001; Архиреев и др., 2004; Старикова и др., 2004).

Чаще всего манганаксинит ассоциирует с родонитом, парсеттенситом, кварцем, кальцитом и неотокитом. На месторождении Кызыл-Таш установлено две генерации манганаксинита. Первая встречается в виде скрытокристаллических фарфоровидных агрегатов, слагающих в основной массе породы тонкие (около 5 мм мощностью) слойки и линзочки. Вторая образует секущие рудные залежи прожилки и гнезда. Для манганаксинита-II свойственны изогнутые пластинчатые и клиновидные кристаллы размером до 3 см по удлинению, которые обычно собраны в сноповидные и веерообразные агрегаты. На остальных месторождениях (Уразовском, Кожаевском, Сарбайском и Учалинском) манганаксинит наблюдается только в составе поздних кварцевых прожилков, где он представлен крупными пластинчатыми индивидами и их сростками.

Окраска манганаксинита в образце, как правило, светлая канареечно-желтая, часто с зеленоватым, коричневатым или оранжевым оттенком, скрытокристаллические агрегаты манганаксинита-I имеют белый цвет. В шлифах минерал бесцветный, деформированные кристаллы имеют характерное волнообразное или мозаичное погасание, минерал оптически отрицательный, $n_m = 1.690$, $n_g - n_p = 0.010-0.012$; хорошо проявлены трещины спайности, пересекающиеся под углом 90° . ИК-спектр изученного минерала близок к спектрам аксинита из других месторождений (рис. 31).

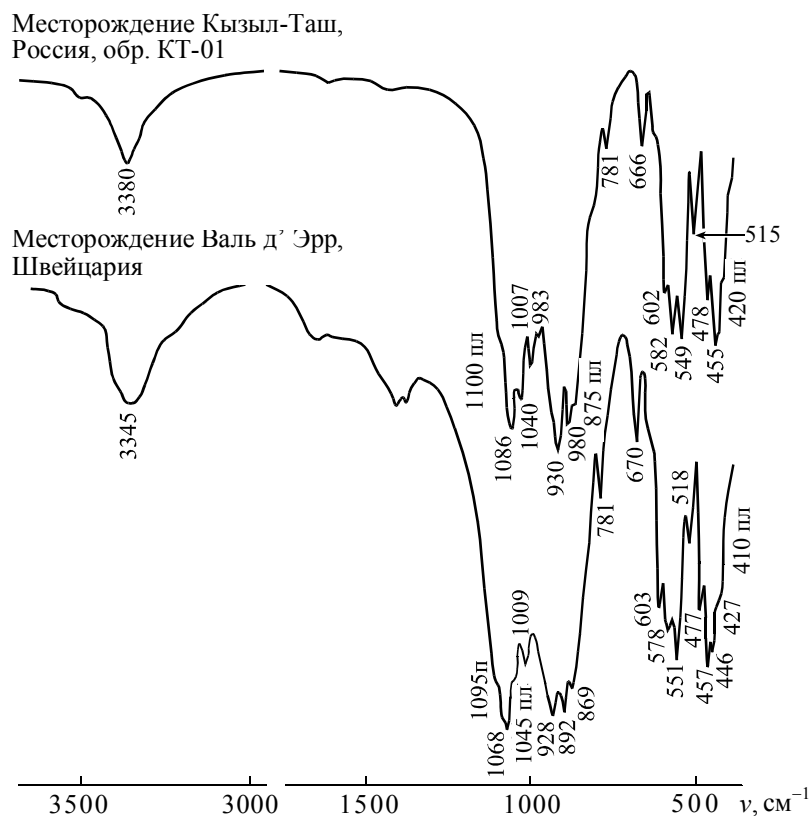


Рис. 31. ИК-спектры манганаксинита

Химический состав южноуральского манганаксинита (табл. 20) довольно типичен для данного минерала из других метаморфизованных марганцевых отложений. Самый интересный состав, по данным П. А. Плетнева (1995а), имеет манганаксинит из Кожаевского месторождения (анализ 3 в табл. 20). В этом минерале марганец в разных количествах присутствует в трех кристаллохимических позициях, а железо находится в трехвалентном состоянии и замещает алюминий. Причем такое распределение элементов для кожаевского манганаксинита вытекает не только из пересчетов микронзондовых анализов, но подтверждено также результатами расшифровки его кристаллической структуры (Белоконева и др., 1997).

Рентгенограмма южноуральского манганаксинита по положению большинства максимумов сходна с эталонными данными (JCPD 27-84, 6-444). Главные линии дифрактограммы манганаксинита-II

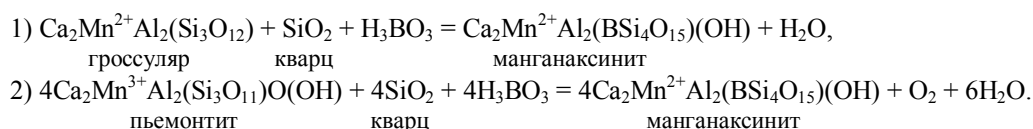
Химический состав (масс. %) и коэффициенты в кристаллохимических формулах минералов группы аксинита

Компонент	Месторождение										
	Кызыл-Таш		Кожаевское	Уразовское	Сарбайское		Учалинское				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
SiO ₂	42.00	42.05	40.84	42.08	42.74	41.59	43.04	42.12	41.12	41.55	44.11
TiO ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.16	0.25	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al ₂ O ₃	17.30	16.61	15.99	17.49	17.84	17.95	17.62	17.82	17.36	17.88	19.68
Fe ₂ O ₃ ^{общ}	2.21	0.59	2.79	0.99	0.91	1.68	2.02	0.75	1.25	7.63	8.86
MnO ^{общ}	14.85	17.12	14.79	14.47	15.09	17.83	14.81	13.12	13.22	2.45	0.89
MgO	0.00	0.14	0.66	0.00	0.23	0.26	0.00	0.00	0.67	2.04	2.00
CaO	16.30	15.32	17.57	17.81	16.16	14.96	18.07	18.70	19.68	19.86	20.27
Сумма	92.66	91.83	92.64	92.84	93.13	94.53	95.55	92.51	93.30	91.41	95.81
Коэффициенты рассчитаны на 9 катионов											
Si	4.02	4.06	3.91	4.00	4.04	3.91	3.99	4.00	3.87	3.94	4.03
Al	0.00	0.00	0.09	0.00	0.00	0.09	0.01	0.00	0.13	0.06	0.00
Сумма T	4.02	4.02	4.00	4.00	4.04	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.03
Ti	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al	1.95	1.89	1.71	1.95	1.99	1.90	1.91	2.00	1.79	1.94	2.01
Fe ³⁺	0.05	0.04	0.20	0.05	0.00	0.08	0.09	0.00	0.09	0.05	0.00
Mn ³⁺	0.00	0.00	0.09	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.12	0.00	0.00
Сумма Z	2.00	1.93	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	1.99	2.01
Fe ²⁺	0.11	0.00	0.00	0.02	0.06	0.04	0.05	0.05	0.00	0.51	0.63
Mn ²⁺	0.87	0.99	0.91	0.98	0.87	0.93	0.95	0.95	0.91	0.20	0.06
Mg	0.00	0.02	0.09	0.00	0.03	0.04	0.00	0.00	0.09	0.29	0.27
Сумма Y	0.98	1.01	1.00	1.00	0.96	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.96
Mn ²⁺	0.33	0.41	0.20	0.19	0.35	0.49	0.21	0.10	0.02	0.00	0.01
Ca	1.67	1.59	1.80	1.81	1.65	1.51	1.79	1.90	1.98	2.01	1.99
Сумма X	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.01	2.00
O ²⁻	15.02	15.03	14.96	15.00	15.04	14.97	15.00	15.00	14.94	14.97	15.04

Примечание. При расчете коэффициентов в кристаллохимических формулах разделение катионов по валентности проведено исходя из стехиометрии аксинита и необходимости соблюдения электронейтральности молекул; при расчете коэффициентов при атомах кислорода количества (ОН)-групп и бора приравнены к единице для каждого. Минералы: 1–9 – манганаксинит, 10 и 11 – ферроаксинит. Разновидности пород: 1 и 2 – родонитовая, наши данные; анализы выполнены на растровом электронном микроскопе Samscap 4DV, снабженном спектрометром Link-1000 (аналитики Ю. Л. Крецер, А. И. Брусницын; 1 – манганаксинит-I, обр. КТ-41-7, 2 – манганаксинит-II, обр. КТ-01); 3 – прожилок, секущий родонитовую породу (Плетнев, 1995а); 4 – прожилок, секущий андрадит-родонитовую породу, наши данные (обр. Ур-60-96); 5 и 6 – прожилок, секущий окисленную родонитовую породу (Архиреев и др., 2004); 7 и 8 – прожилок, секущий родонитовую породу (Перова, Филиппова, 2001); 9 – прожилок, секущий породу, сложенную кварцем и марганцевым эпидотом (Плетнев, 1995б); 10 и 11 – прожилок, секущий пропицит (Перова, Филиппова, 2001).

из месторождения Кызыл-Таш (обр. КТ-01, анализ 2 в табл. 20) 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. Параметры элементарной ячейки минерала равны: $a = 8.91 \text{ Å}$, $b = 9.16 \text{ Å}$, $c = 7.16 \text{ Å}$, $\alpha = 102.37^\circ$, $\beta = 98.27^\circ$, $\gamma = 88.20^\circ$.

Появление манганаксинита в метаморфизованных марганцевых породах 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 или пьмонтит. Взаимоотношения этих минералов с манганаксинитом можно представить в виде реакций типа



В свою очередь, источник бора, по-видимому, был двояким. 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, привносился 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, по такой схеме образовывался манганаксинит на месторождениях Кызыл-Таш, Кожаявское, Сарбайское и Уразовское. Породы этих объектов не несут признаков интенсивной метасоматической переработки с участием вещества, поступившего из отдаленных внешних источников. Местный источник бора для них наиболее вероятен. Показательно также, что боровая минерализация наблюдается только на месторождениях, сформировавшихся прямо в зоне разгрузки гидротермальных источников. Даже на небольшом удалении от источников бор рассеивался в толще морской воды, не создавая значительных концентраций.

Второй сценарий, т. е. когда бор поступил в марганцевые залежи не на этапе седиментации, а позже, реализовался на Учалинском колчеданном месторождении. Аксиниты здесь развиты довольно широко и локализованы не только в марганцевых залежах, но и далеко за их пределами среди вулканогенных пород. Причем во всех случаях аксинит приурочен к поздним трещинам, а состав минерала четко коррелирует с составом вмещающих его пород: в вулканитах развит ферроаксинит, в марганцевых линзах – манганаксинит. Эти наблюдения позволяют предполагать, что боровая минерализация в данном случае была наложена на уже сформировавшиеся и, видимо, претерпевшие метаморфизм отложения. Скорее всего, аксиниты кристаллизовались из обогащенных бором гидротермальных растворов, циркулировавших внутри вулканогенно-осадочной толщи на поздних стадиях развития магматогенного комплекса. Взаимодействие боросодержащих флюидов с базальтами и андезитами приводило к появлению ферроаксинита, при попадании тех же растворов в обогащенные марганцем пачки формировался манганаксинит. Такой тип месторождений в целом типичен для аксинита.

Титанит, как правило, присутствует в качестве ксеногенного минерала, поступившего в исходный рудоносный осадок в составе вулканокластического материала. Минерал представлен вытянутыми клиновидными зёрнами размером около 0.03 мм, тесно срастающимися с эпидотом, пумпеллиитом, гранатами, альбитом, кварцем, гематитом и некоторыми другими фазами. Типичный химический анализ титанита из марганцевых пород следующий (масс. %): $\text{SiO}_2 - 30.31$, $\text{TiO}_2 - 35.69$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - 3.10$, $\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{общ}} - 1.23$, $\text{MnO}^{\text{общ}} - 1.33$, $\text{CaO} - 27.31$, сумма – 98.97. Кристаллохимическая формула имеет вид $(\text{Ca}_{0.95}\text{Mn}_{0.04}^{2+})_{0.99}(\text{Ti}_{0.87}\text{Al}_{0.12}\text{Fe}_{0.03}^{3+})_{1.02}[\text{Si}_{0.99}\text{O}_4][\text{O}_{0.87}(\text{OH})_{0.13}]$.

Присутствие **ильваита** предполагается в кварц-родонит-андрадитовых породах Биккуловского месторождения. Минерал предварительно диагностирован в ходе рентгенофазового анализа образца кальцита, содержащего тонкодисперсные включения черной фазы (обр. Бк-6/5). Помимо пиков кальцита на дифрактограмме проявились три дополнительных рефлекса с $d(\text{Å})/I$ 7.37/80, 2.85/100 и 2.71/70, предположительно соответствующих ильваиту.

МИНЕРАЛЫ ГРУППЫ ПИРОКСЕНОВ. Йогансенит обнаружен в марганцевых породах Северо-Файзулинского и Биккуловского месторождений (Брусницын, Балашова, 2006). В первом из них йогансенит представлен единичными зёрнами микроскопического размера, рассеянными в браунит-кварцевой массе. На втором йогансенит является одним из характерных второстепенных минералов, ассоциирующих с родонитом, андрадитом, кариопилитом, парсеттенситом, кальцитом, кварцем и гематитом. Йогансенит формирует таблитчатые зёрна размером до 1 мм, которые обычно собраны в сноповидные или мозаичные агрегаты.

В образце йогансенит имеет светлый розовато-бежевый цвет. В шлифах почти бесцветен, бледно-желтый или бледно-зеленый; хорошо проявлена спайность в двух направлениях, пересекающихся под прямым углом; от похожего по оптическим свойствам родонита отличается более высокой интерференционной окраской. Микронзондовые анализы минерала представлены в табл. 21.

Главные линии дифрактограммы биккуловского йогансенита (обр. Бк-1) $d(\text{Å})/I$ следующие: 6.58/17, 4.78/15, 3.34/17, 3.03/100, 2.96/27, 2.61/17, 2.55/41, 2.54/40, 2.28/19, 2.19/16, 2.16/17, 2.04/11, 1.79/11, 1.67/12, 1.65/13. Параметры элементарной ячейки равны: $a = 9.87 \text{ Å}$, $b = 9.089 \text{ Å}$, $c = 5.35 \text{ Å}$, $\beta = 104.6^\circ$.

Согласно экспериментальным данным (Angel, 1984), йогансенит устойчив в широком интервале давлений, но при относительно низких температурах, соответствующих диапазону от цеолитовой до низов зеленосланцевой фации включительно. Параметры метаморфизма южноуральских отложений не превышают значений пренит-пумпеллиитовой фации. Поэтому закономерно, что при прочих равных

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

Компонент	Месторождение							
	Биккуловское					Северо-Файзулинское		
	1*	2*	3*	4*	5*	6	7	8
SiO ₂	48.93	48.36	48.18	46.97	46.70	48.86	48.24	47.11
Al ₂ O ₃	0.74	0.71	0.50	1.24	4.52	0.00	0.00	0.00
FeO ^{общ}	2.13	1.95	0.56	2.46	4.62	0.12	0.00	0.34
MnO ^{общ}	25.50	25.79	30.20	28.48	22.24	35.35	35.05	37.44
MgO	1.27	1.20	0.47	0.77	1.01	0.24	0.00	0.00
CaO	20.94	21.51	19.86	19.53	20.72	15.96	15.90	14.67
Na ₂ O	0.50	0.48	0.23	0.40	0.21	0.00	0.00	0.00
Сумма	100.01	100.00	100.00	99.85	100.02	100.54	99.20	99.57
Коэффициенты рассчитаны на 4 катиона								
Si	2.00	1.96	1.98	1.93	1.89	2.03	2.03	1.99
Al	0.02	0.03	0.02	0.06	0.11	0.00	0.00	0.00
Fe ³⁺	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01
Сумма T	2.02	2.00	2.00	2.00	2.00	2.03	2.03	2.00
Al	0.02	0.00	0.00	0.00	0.11	0.00	0.00	0.00
Fe ³⁺	0.02	0.06	0.02	0.07	0.02	0.00	0.00	0.00
Fe ²⁺	0.05	0.00	0.00	0.00	0.13	0.00	0.00	0.00
Mn ³⁺	0.00	0.02	0.02	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00
Mn ²⁺	0.81	0.85	0.93	0.85	0.68	0.96	0.97	1.00
Mg	0.08	0.07	0.03	0.05	0.06	0.01	0.00	0.00
Сумма M ₁	0.98	1.00	1.00	1.00	1.00	0.97	0.97	1.00
Mn ²⁺	0.07	0.02	0.10	0.11	0.08	0.29	0.28	0.34
Ca	0.91	0.94	0.88	0.86	0.90	0.71	0.72	0.66
Na	0.02	0.04	0.02	0.03	0.02	0.00	0.00	0.00
Сумма M ₂	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
O ²⁻	6.02	6.00	6.00	6.00	6.00	6.03	6.03	6.00

Примечание. Анализы, отмеченные звездочкой, выполнены в лаборатории растровой электронной микроскопии и микроанализа геологического факультета СПбГУ (аналитик А. Р. Нестеров), остальные – в лаборатории растровой электронной микроскопии и микроанализа ЗАО «Механобр-Аналит» (аналитики Ю. Л. Крецер, А. И. Брусницын). При расчете коэффициентов в кристаллохимических формулах разделение катионов по валентности проведено исходя из стехиометрии пироксенов и возможных в них схем изоморфизма: $R^{2+}_{VI} + Si^{4+}_{IV} \leftrightarrow R^{3+}_{VI} + R^{3+}_{IV}$ и $R^{2+}_{VI} + R^{2+}_{VI} \leftrightarrow R^{+}_{VI} + R^{3+}_{IV}$. Разновидности пород: 1 – пумпеллиит-пьемонтит-андрадит-кариопилитовая (обр. Бк-72), 2 и 3 – гематит-кальцит-андрадит-кариопилитовая (обр. Бк-1), 4 и 5 – парсетгенсит-гематит-кварц-андрадитовая (4 – обр. Бк-30, 5 – обр. Бк-31); 6–8 – массивная гематит-браунит-кварцевая (6 и 7 – обр. Фз-34, 8 – обр. Фз-35).

условиях в них должен кристаллизоваться именно йогансенит, а частые упоминания в литературе находок бустамита (Бетехтин, 1940; Гаврилов, 1972; Калинин, 1978; Контарь и др., 1999; Салихов и др., 2002) не нашли подтверждения.

Ca-Na- и Na-пироксены являются типичными второстепенными минералами метаморфизованных марганцевых отложений (Ватанабе и др., 1973; Кулиш, Кулиш, 1974; Brown e. a., 1978; Peters e. a., 1978; Mottana, 1986; Ashley, 1989; Dasgupta e. a., 1992; Jimenez-Millan, Velilla, 1993; Buhn e. a., 1995, и др.). На Южном Урале они установлены на Кожаевском, Северо- и Южно-Файзулинском месторождениях в качестве второстепенных минералов, ассоциирующих с браунитом, родонитом, андрадитом, ферривинчитом, кварцем и гематитом (Семкова, 2002; Брусницын, 2009).

Щелочные пироксены наблюдаются в виде игольчатых, удлиненно-призматических, таблитчатых кристаллов и их сростков. Размеры индивидов на файзулинских месторождениях не превышают 0.2 мм по удлинению, в кожаевских породах встречаются зерна длиной до 2 мм. В образцах такие «крупные» кристаллы выделяются темно-коричневой окраской, хорошо заметной на светло-розовом фоне кварц-родонитовой матрицы. В шлифах кожаевский эгирин-авгит отчетливо плеохроирует от грязно-зеленого до коричневого тона, $n_m \approx 1.65$, $n_g - n_p \approx 0.035$. Файзулинские пироксены обладают близкими свойствами, но плеохроизма у них не наблюдалось.

Химический состав пироксенов (табл. 22) изменяется в пределах изоморфного ряда $(Na_{0.55}Ca_{0.35}Mn^{2+}_{0.10})(Fe^{3+}_{0.50}Mg_{0.40}Al_{0.05})(Si_2O_6) - (Na_{0.90}Ca_{0.10})(Fe^{3+}_{0.80}Mg_{0.10}Mn^{3+}_{0.05}Al_{0.05})(Si_2O_6)$, во всех точках которого доля эгиринового минала (от 49 до 81 мол. % $NaFe(Si_2O_6)$) превышает содержание любой другой молекулы (рис. 32). Поэтому, строго говоря, весь этот ряд должен соответствовать одному минеральному виду – марганцевому эгирину. Однако современная номенклатура пироксенов (Morimoto e. a., 1988) рекомендует выделять в таком ряду два минеральных вида – **эгирин** ($Na > 0.8$ к.ф.) и **эгирин-авгит** ($Na < 0.8$ к.ф.).

Химический состав (масс. %) и коэффициенты в кристаллохимических формулах Са–Na- и Na-пироксенов

Компонент	Месторождение									
	Кожаевское			Северо-Файзулинское						
	1	2	3	4	5	6	7*	8*	9	10
SiO ₂	52.04	52.38	51.95	52.82	53.94	52.95	53.11	52.94	52.99	53.10
TiO ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.23	0.26	0.32	0.28
Al ₂ O ₃	0.87	0.66	1.23	0.63	0.80	0.61	0.92	1.18	0.47	0.26
Fe ₂ O ₃ ^{общ}	19.40	22.75	23.21	20.68	17.08	17.94	21.83	26.16	26.25	28.51
MnO ^{общ}	8.30	6.59	4.88	6.37	5.06	6.49	6.33	1.93	4.02	1.61
MgO	3.75	1.91	3.60	3.69	7.37	4.68	2.76	2.31	2.64	1.91
CaO	8.11	6.96	7.10	6.40	7.02	9.85	5.80	4.00	2.25	2.33
Na ₂ O	7.40	8.28	8.27	9.65	8.29	8.01	9.89	11.53	11.65	12.08
Сумма	99.87	99.53	100.24	100.24	99.56	100.53	100.87	100.31	100.59	100.08
Коэффициенты рассчитаны на 4 катиона										
Si	2.02	2.05	2.00	2.00	2.02	2.00	2.01	2.00	2.01	2.02
Ti	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01
Al	0.04	0.03	0.06	0.03	0.04	0.03	0.04	0.05	0.01	0.01
Fe ³⁺	0.51	0.60	0.56	0.59	0.49	0.50	0.62	0.74	0.75	0.81
Fe ²⁺	0.05	0.07	0.11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mn ³⁺	0.00	0.00	0.00	0.09	0.03	0.06	0.02	0.04	0.05	0.04
Mn ²⁺	0.16	0.14	0.07	0.08	0.02	0.14	0.14	0.02	0.02	0.00
Mg	0.22	0.11	0.20	0.21	0.41	0.27	0.16	0.14	0.15	0.11
Сумма M ₁	0.98	0.95	1.00	1.00	0.99	1.00	0.99	1.00	0.99	0.98
Mn ²⁺	0.11	0.08	0.09	0.04	0.11	0.01	0.04	0.00	0.06	0.02
Ca	0.34	0.29	0.29	0.25	0.28	0.40	0.24	0.16	0.09	0.09
Na	0.55	0.63	0.62	0.71	0.60	0.59	0.72	0.84	0.85	0.89
Сумма M ₂	1.00	1.00	1.00	1.00	0.99	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
O ²⁻	6.02	6.05	6.00	6.00	6.01	6.00	6.00	6.00	6.00	6.02

Примечание. Анализы, отмеченные звездочкой, выполнены в лаборатории растровой электронной микроскопии и микроанализа геологического факультета СПбГУ (аналитик А. Р. Нестеров), остальные – в лаборатории растровой электронной микроскопии и микроанализа ЗАО «Механообр-Аналит» (аналитики Ю. Л. Крецер, А. И. Брусницын). При расчете коэффициентов в кристаллохимических формулах разделение катионов по валентности проведено исходя из стехиометрии пироксенов и возможных в них схем изоморфизма: $R^{2+}_{VI} + R^{2+}_{VI} \leftrightarrow R^{3+}_{VI} + R^{3+}_{VI}$. *Минералы* (согласно номенклатуре Morimoto e. a., 1988): 1–7 – эгирин-авгит, 8–10 – эгирин. *Разновидности пород*: 1–3 – родонитовая, обр. Кж-55-01 (данные Т. А. Семковой), 4–6 – родонит-андрадитовый прослой в сургучной ящике рудного горизонта (обр. Фз-33-99), 7 и 8 – полосчатая гематит-браунит-кварцевая (7 – обр. Фз-200-01, 8 – обр. Фз-201-01), 9 и 10 – эгирин-винчит-родонитовый прослой в сургучной ящике рудного горизонта (обр. Фз-202/01-01).

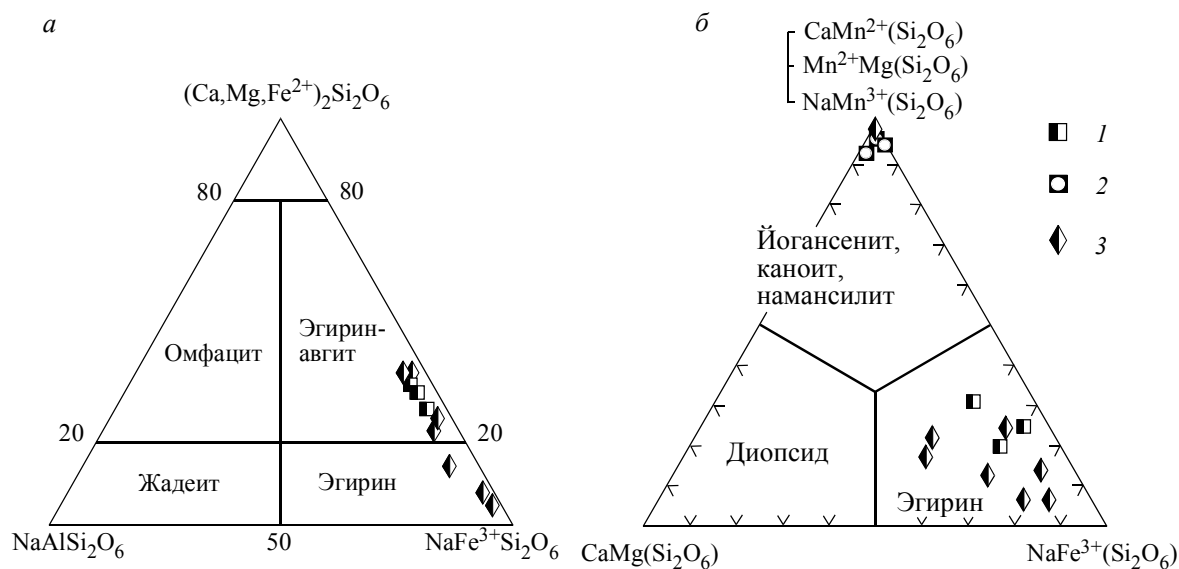


Рис. 32. Соотношение миналов в пироксенах из марганцевых пород Южного Урала
 а – диаграмма Н. Моримото с соавторами (Morimoto e. a., 1988); б – наш вариант. Месторождения: 1 – Кожаевское, 2 – Биккуловское, 3 – Северо-Файзулинское.

Диагностические линии дифрактограммы кожаевского эгирин-авгита (обр. Кж-55-01) $d(\text{Å})/I$ следующие: 6.39/40, 4.43/40, 3.20/15, 2.99/100, 2.91/60, 2.55/20, 2.53/35, 2.49/35, 2.20/15, 2.10/10, 2.02/15, 1.98/10, 1.66/10, 1.61/10.

Для образования щелочных пироксенов в метаморфизованных марганцевых отложениях требуются повышенные концентрации натрия в породе и/или в поровом растворе. Согласно геологическим и петрографическим наблюдениям, натрий не привносился в марганцевые залежи из внешних источников, а изначально накапливался в составе рудоносного осадка. Накопление натрия в марганцевых отложениях могло осуществляться, например, в виде бёрнессита $\text{Na}_4\text{Mn}^{3+}\text{Mn}^{4+}_8\text{O}_{27}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ или магадиита $\text{Na}(\text{Si}_7\text{O}_{13})(\text{OH})_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, в составе смектитов или захороненной морской воды. При последующем метаморфизме высокие концентрации натрия в породе способствовали формированию щелочной минерализации, в частности пироксенов. Упрощенно реакцию образования эгирина в ассоциации с браунитом можно представить в следующем виде:



Родонит и пироксмангит – самые распространенные минералы метаманганолитов разнообразных состава и степени метаморфизма. Родонит присутствует в породах всех изученных объектов. Пироксмангит установлен только на трех месторождениях – Южно-Файзулинском, Казган-Таш и Кусимовском. При прочих равных условиях родонит кристаллизуется в породах с относительно высокими концентрациями кальция, а пироксмангит – с низкими. Минералы могут встречаться в виде тесных сростков друг с другом.

По особенностям выделений и физическим свойствам родонит и пироксмангит практически не различимы. В основном объеме породы родонит формирует агрегаты двух морфологических типов. В первом минерал представлен мелкими (0.1–0.5 мм) очень плохо окристаллизованными индивидами удлиненной или реже изометричной формы. Такие зерна имеют неровные очертания, мозаичное, микроблочное строение, местами с изотропными участками, содержат большое число включений более ранних кварца, родохрозита, кариопилита, хлорита и других минералов (фото 6, а и б). Изолированные кристаллы родонита наблюдаются редко, как правило, они собраны в радиально-лучистые, крестообразные и бесформенные (комковатые) сростки, которые при значительном содержании в породе сливаются в единую фарфоровидную (студнеобразную) массу, слабо реагирующую на поляризованный свет. В агрегатах второго типа степень кристалличности родонита существенно выше. Минерал здесь чаще всего образует таблитчатые гипидиоморфные зерна с небольшим количеством включений и других дефектов, хорошо выраженными оптическими свойствами. Встречаются как отдельные таблички родонита, так и их скопления с мозаичной, гранобластовой или радиально-лучистой структурой. По-видимому, в большинстве случаев таблитчатый родонит является более поздним и появляется путем собирательной перекристаллизации микроблочного родонита.

Родонит (пироксмангит), слагающий секущие породе прожилки, однообразен по внешнему виду. Это довольно крупные (до 7 мм по удлинению) часто хорошо ограненные кристаллы таблитчатой и уплощенной форм, которые образуют веерообразные, столбчатые или параллельно-шестоватые сростки.

Макроскопически родонит имеет розовую, бежевую и малиновую окраски различных оттенков. В оксидно-силикатных породах микроскопические включения браунита придают минералу торжественный темно-серый цвет. 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° .

Химические составы родонита и пироксмангита (табл. 23) при одинаковом наборе элементов отличаются их концентрациями. Прежде всего в пироксеноидах разные содержания кальция. Количество этого элемента в родоните $\text{CaMn}_4(\text{Si}_5\text{O}_{15})$ варьируют от 0.5 к.ф. или даже чуть меньше до 1 к.ф.³ В пересчете на мольные доли $X_{\text{Ca}} = \text{Ca}/(\text{Ca}+\text{Mn}+\text{Fe}+\text{Mg})$ этот интервал составляет от 0.1 до 0.2 (рис. 33).

³ Вообще говоря, при строгом соблюдении рекомендованного Комиссией по новым минералам и новым названиям минералов Международной минералогической ассоциации (КНМНМ ММА) «правила 50%» по номенклатуре твердых растворов, необходимо рассматривать высоко- ($\text{Ca}^{2+} > 0.5$ к.ф.) и низкокальциевый ($\text{Ca}^{2+} < 0.5$ к.ф.) родонит как два самостоятельных минеральных вида с идеальными формулами $\text{CaMn}_4(\text{Si}_5\text{O}_{15})$ и $\text{MnMn}_4(\text{Si}_5\text{O}_{15})$ соответственно. При этом каждый из видов должен иметь свое название. Ранее обращаясь к этой проблеме (Брусницын, Зайцев, 2000), мы предложили сделать в данном случае исключение из общепринятого правила и оставить за всем изоморфным рядом одно название – родонит – без введения дополнительных терминов. Как альтернативу можно предложить использовать суффиксы с символами преобладающих элементов. Тогда два конечных члена изоморфного ряда следует называть родонит-Са и родонит-Мн. Аналогичная ситуация и у пироксмангита, состав которого представляется как смесь двух минералов – $\text{CaMn}_6(\text{Si}_7\text{O}_{21})$ и $\text{MnMn}_6(\text{Si}_7\text{O}_{21})$. Возможность выделения в ряду родонита двух минеральных видов немного позже рассматривал В. И. Силаев (2002). Решение этого вопроса требует дополнительного обсуждения.

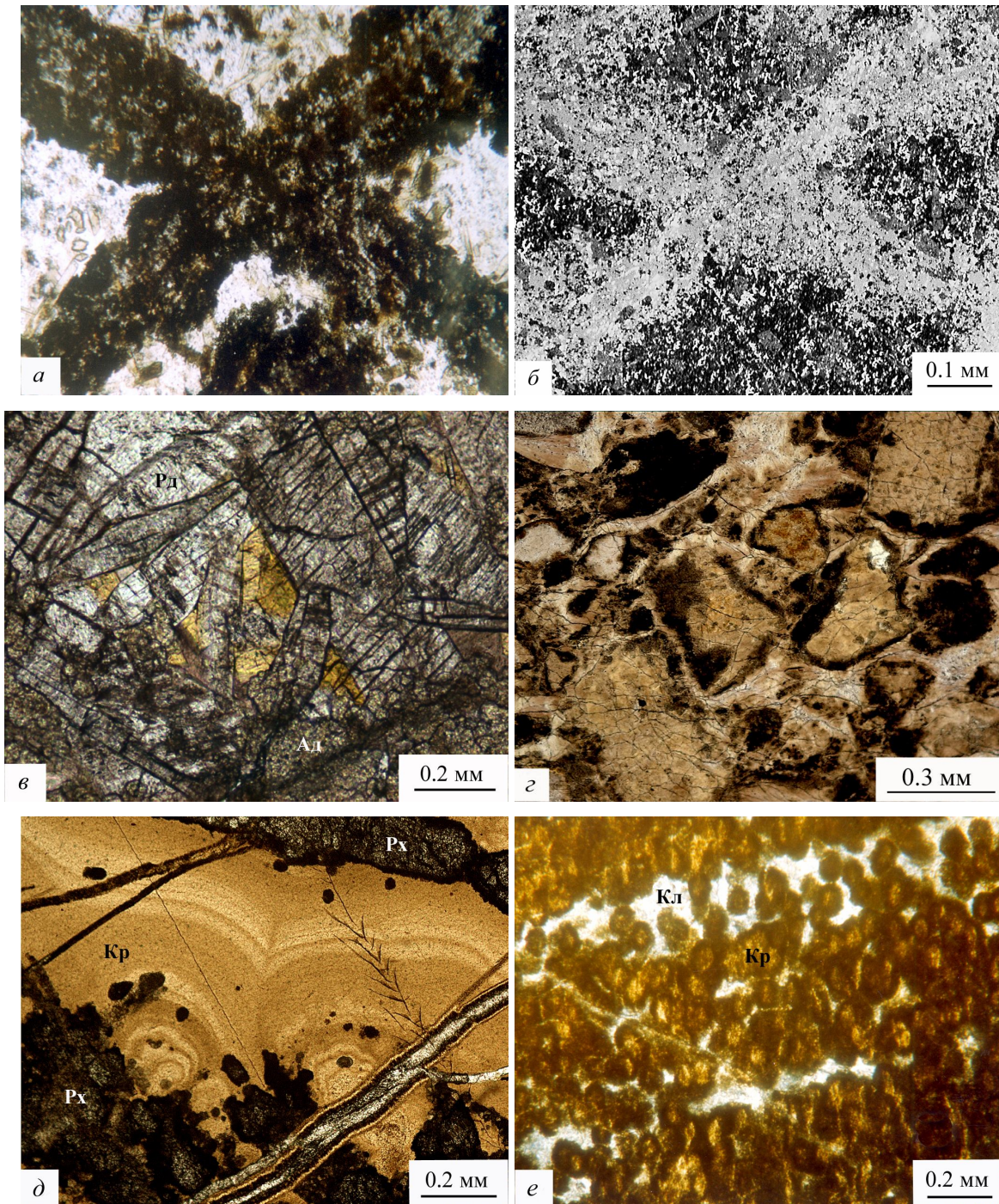


Фото 6. Минералы марганцевых пород

a и *б* – крестообразный сросток микроблочных, пойкилитовых кристаллов родонита-I в массе микрозернистого кварца и ферривинчита; *в* – ксеноморфное зерно манганбабингтонита (желтое) в интерстициях таблитчатых кристаллов родонита; *г* – агрегат карипилита псевдобрекчиевидной текстуры, обусловленной процессами дегидратации обводненного Mn-Si субстрата, хорошо видны многочисленные трещины синерезиса; *д* – концентрически-зональный агрегат карипилита в сростаниях с родохрозитом-I, рассекаемый прожилком родохрозита-II; *е* – карипилит глобулярной структуры. *Фотографии: а, в-е* – шлифов без анализатора; *б* – аншлифа в обратно-рассеянных электронах. *Минералы:* Рд – родонит, Кр – карипилит, Кл – кальцит, Рх – родохрозит. *Месторождения:* *а* и *б* – Северо-Файзулинское, *в* – Кызыл-Таш, *г* – Биккуловское, *д* – Южно-Файзулинское, *е* – Кусимовское.

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

Компонент	Месторождение																
	Кзыл-Таш				Казган-Таш			Уразовское			Кожаевское			Биккуловское			
	1	2	3	4	5*	6*	7*	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
SiO ₂	46.67	46.68	46.88	46.63	47.02	47.17	45.62	46.99	47.29	46.66	47.45	46.53	46.68	46.68	47.74	47.17	47.30
FeO ^{общ}	0.79	0.86	2.21	0.64	1.45	2.68	1.42	0.64	0.22	0.72	0.09	0.83	0.25	1.05	2.33	0.93	0.44
MnO ^{общ}	45.28	45.83	43.37	46.37	44.42	41.62	50.54	43.33	43.92	46.45	45.22	49.45	45.38	44.28	42.34	43.78	42.97
MgO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.27	0.28	0.18	0.00	0.28	0.55	0.95	0.00	1.15	0.18	0.12	0.04	0.42
CaO	7.44	6.73	7.89	6.40	6.89	8.26	2.24	9.11	8.01	5.23	6.93	3.97	7.11	7.94	8.16	8.39	9.03
Сумма	100.18	100.10	100.35	100.04	100.05	100.01	100.00	100.07	99.72	99.61	100.64	100.78	100.57	100.13	100.12	100.31	100.16
Коэффициенты рассчитаны по сумме катионов																	
Si	4.99	5.00	5.00	5.00	5.01	5.03	6.93	5.00	5.05	5.02	5.02	4.99	4.94	4.98	5.05	5.02	5.02
Fe ²⁺	0.07	0.08	0.19	0.06	0.13	0.24	0.18	0.06	0.02	0.06	0.01	0.07	0.02	0.09	0.21	0.08	0.04
Mn ²⁺	3.94	3.92	3.81	3.94	3.81	3.69	5.85	3.90	3.89	3.83	3.82	3.94	3.86	3.90	3.72	3.89	3.85
Mg	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.04	0.04	0.00	0.04	0.09	0.15	0.00	0.18	0.03	0.02	0.01	0.07
Сумма M ₁₋₄	4.01	4.00	4.00	4.00	3.98	3.97	6.07	3.96	3.95	3.98	3.98	4.01	4.06	4.02	3.95	3.98	3.96
Mn ²⁺	0.14	0.23	0.10	0.26	0.21	0.06	0.64	0.00	0.08	0.40	0.21	0.54	0.19	0.09	0.07	0.04	0.00
Ca	0.86	0.77	0.90	0.74	0.79	0.94	0.36	1.04	0.92	0.60	0.79	0.46	0.81	0.91	0.93	0.96	1.02
Сумма M ₅	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.04	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.02
O ²⁻	14.99	15.00	15.00	15.00	15.02	15.03	20.93	15.00	15.05	15.02	15.02	14.99	14.94	14.98	15.07	15.02	15.03
Южно-Файзулинское																	
SiO ₂	46.97	46.37	46.24	46.80	46.70	46.76	47.23	47.29	47.09	46.62	47.47	46.44	46.17	46.06	47.25	46.62	46.67
FeO ^{общ}	2.32	0.00	0.00	0.47	0.00	0.00	0.89	0.21	0.00	0.21	3.90	0.35	0.46	0.62	0.00	0.69	0.93
MnO ^{общ}	47.00	51.57	52.73	49.55	48.05	48.48	42.50	47.05	44.57	48.25	41.25	47.34	48.11	47.95	45.06	46.05	45.68
MgO	1.42	0.71	0.59	1.32	0.57	0.85	0.68	0.00	0.50	0.62	0.00	0.11	0.00	0.09	0.18	0.55	0.00
CaO	2.63	1.61	0.63	2.05	4.79	4.11	8.48	6.23	7.71	4.17	8.29	5.31	4.25	5.50	8.50	5.94	7.25
Сумма	100.34	100.26	100.19	100.19	100.11	100.20	99.78	100.78	99.87	99.87	100.91	99.55	98.99	100.22	100.99	100.30	100.53
Северо-Файзулинское																	
Si	7.03	7.00	7.01	7.03	5.01	5.01	5.02	5.04	5.02	5.01	5.03	5.02	5.03	4.95	4.99	4.99	4.98
Fe ²⁺	0.29	0.00	0.00	0.06	0.00	0.00	0.08	0.02	0.00	0.02	0.34	0.03	0.04	0.05	0.00	0.08	0.08
Mn ²⁺	5.36	5.84	5.86	6.61	3.90	3.86	3.79	3.94	3.90	3.87	3.63	3.93	3.93	4.00	3.98	3.84	3.94
Mg	0.32	0.16	0.13	0.30	0.09	0.13	0.11	0.00	0.08	0.10	0.00	0.02	0.00	0.00	0.03	0.09	0.00
Сумма M ₁₋₄	6.97	7.00	6.99	6.97	3.99	3.99	3.98	3.96	3.98	3.99	3.97	3.98	3.97	4.05	4.01	4.01	4.02
Mn ²⁺	0.58	0.74	0.90	0.67	0.45	0.53	0.03	0.29	0.12	0.52	0.06	0.39	0.50	0.35	0.04	0.32	0.17
Ca	0.42	0.26	0.10	0.33	0.55	0.47	0.97	0.71	0.88	0.48	0.94	0.61	0.50	0.65	0.96	0.68	0.83
Сумма M ₅	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
O ²⁻	21.03	21.00	21.01	21.03	15.01	15.01	15.02	15.04	15.02	15.01	15.03	15.02	15.03	14.95	14.99	14.99	14.98
Кусимовское																	
SiO ₂	46.97	46.37	46.24	46.80	46.70	46.76	47.23	47.29	47.09	46.62	47.47	46.44	46.17	46.06	47.25	46.62	46.67
FeO ^{общ}	2.32	0.00	0.00	0.47	0.00	0.00	0.89	0.21	0.00	0.21	3.90	0.35	0.46	0.62	0.00	0.69	0.93
MnO ^{общ}	47.00	51.57	52.73	49.55	48.05	48.48	42.50	47.05	44.57	48.25	41.25	47.34	48.11	47.95	45.06	46.05	45.68
MgO	1.42	0.71	0.59	1.32	0.57	0.85	0.68	0.00	0.50	0.62	0.00	0.11	0.00	0.09	0.18	0.55	0.00
CaO	2.63	1.61	0.63	2.05	4.79	4.11	8.48	6.23	7.71	4.17	8.29	5.31	4.25	5.50	8.50	5.94	7.25
Сумма	100.34	100.26	100.19	100.19	100.11	100.20	99.78	100.78	99.87	99.87	100.91	99.55	98.99	100.22	100.99	100.30	100.53

Примечание. Анализы, отмеченные звездочкой, выполнены в лаборатории растровой электронной микроскопии и микроанализа геологического факультета СПбГУ (аналитик А. Р. Нестеров), остальные – в лаборатории растровой электронной микроскопии и микроанализа ЗАО «Механобр-Аналит» (аналитики Ю. Л. Крецер, А. И. Брусицын). *Минералы*: 7 и 18–21 – пироксмангит; 1–6, 8–11, 22–34 – родонит. Коэффициенты рассчитаны на 10 и 14 катионов для родонита и пироксмангита соответственно. *Разновидности пород*: 1 – родонитовая (обр. КТ-1-7); 2 – андрадит-родонитовая (обр. КТ-43-1); 3 – родонит-гематит-родонитовая (обр. КТ-46-1); 4 – родонит-гроссуляр-кариопилитовая (обр. КТ-140); 5 – гематит-родонитовая (обр. Кз-1); 6 – родонит из прожилка в кальцит-тефроитовой породе (обр. Кз-6); 7 – пироксмангит из прожилка в кальцит-тефроитовой породе (обр. Кз-6); 8 – андрадит-родонитовая (обр. Ур-19-96); 9 – эпидот-родонитовая (обр. Ур-51-96); 10 – кальцит-кариопилит-родонитовая (обр. Ур-17-96); 11–13 – родонитовая (11 – обр. Кж-22-00, 12 – обр. Кж-301-00, 13 – обр. Кж-55-01); 14–17 – кварц-родонит-андрадитовая (14 – обр. Бк-6, 15–17 – обр. Бк-52); 18 и 19 – родохрозит-пироксмангитовая (18 – обр. Фз-9-97, 19 – обр. Фз-90/1-01); 20 и 21 – пироксмангит из прожилка в родохрозит-пироксмангитовой породе (20 – обр. Фз-90/2-01, 21 – обр. Фз-61-00); 22 – кварц-родонитовая (обр. Фз-52/1-99); 23 – родонит из прожилка в кварц-родонитовой породе (обр. Фз-52/2-99); 24 и 25 – родонит-андрадитовый прослой в сургучной ящике рудного горизонта (обр. Фз-33-99); 26 – полосчатая гематит-браунит-кварцевая (обр. Фз-200-01); 27 – эгирин-магнезиориббекит-родонитовый прослой в сургучной ящике рудного горизонта (обр. Фз-202/01-01); 28 – гематит-браунит-кварцевая (обр. Ку-7-00); 29–32 – браунит-родонитовая (29 – обр. Ку-1-99, 30 – обр. Ку-4-99, 31 и 32 – обр. Ку-6-99); 33 и 34 – родонит из прожилка в браунит-родонитовой породе (33 – обр. Ку-1-99, 34 – обр. Ку-3-99).

Содержание кальция в пироксмангите $(\text{Mn,Ca})\text{Mn}_6(\text{Si}_7\text{O}_{21})$ изменяется от 0.10 до 0.42 к.ф., или в мольных долях от 0.01 до 0.06 X_{Ca} . Это практически в 2 раза и более меньше, чем в родоните. Интересно, что увеличение доли кальция в пироксмангите сопровождается практически таким же возрастанием в нем суммарного количества железа и магния. Для родонита такая ситуация не характерна. В

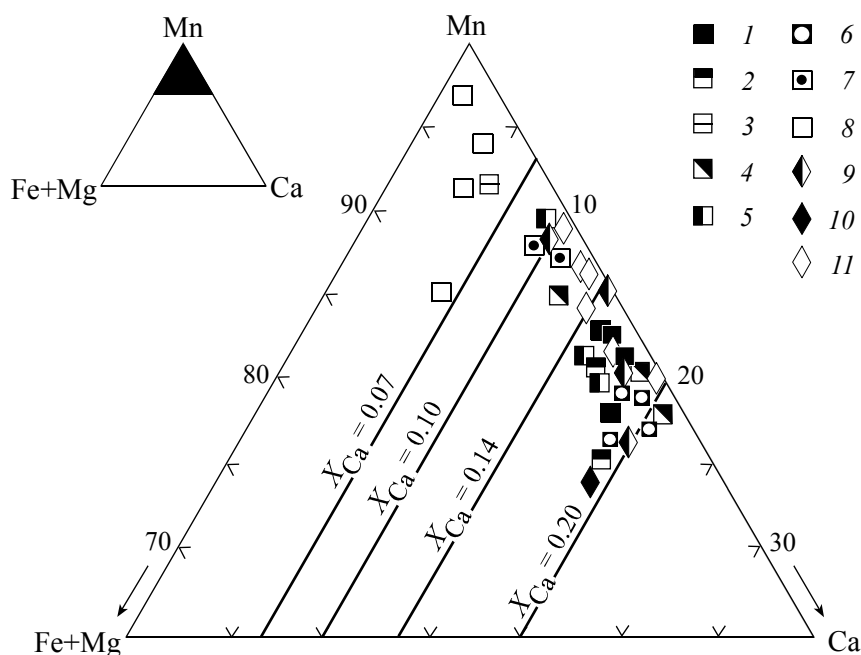


Рис. 33. Соотношение содержаний марганца, кальция, железа и магния в родоните и пирохромите из месторождений Южного Урала

Месторождения: 1 – Кызыл-Таш, 2, 3 – Казган-Таш (2 – родонит, 3 – пирохромит), 4 – Уразовское, 5 – Кожаевское, 6 – Биккуловское, 7, 8 – Южно-Файзулинское (7 – родонит, 8 – пирохромит), 9 – Северо-Файзулинское, 10, 11 – Кусимовское (10 – родонит из гематит-браунит-кварцевых пород, 11 – родонит из браунит-родонитовых пород).

$X_{Ca} = Ca / (Ca + Mn + Fe + Mg)$ – мольная доля кальция в пирохромитах. Линиями показаны мольные доли следующих составов: для родонита $X_{Ca} = 0.20$ соответствует формуле $Ca(Mn, Fe, Mg)_4(Si_5O_{15})$, $X_{Ca} = 0.10$ – $(Ca_{0.5}Mn_{0.5})(Mn, Fe, Mg)_4(Si_5O_{15})$; для пирохромита $X_{Ca} = 0.14$ – $Ca(Mn, Fe, Mg)_6(Si_7O_{21})$, $X_{Ca} = 0.07$ – $(Ca_{0.5}Mn_{0.5})(Mn, Fe, Mg)_6(Si_7O_{21})$.

случае одинаковой концентрации марганца в обоих минералах пирохромит обладает более высокими величинами Fe+Mg, чем родонит. Такое распределение элементов типично для марганцевых пирохромитов (см., например, Brown *et al.*, 1980, и др.). Когда родонит и пирохромит образуют тесные сростания друг с другом, отмеченные выше закономерности проявляются особенно рельефно: в пирохромите $X_{Ca} \leq 0.07$, в родоните $X_{Ca} \geq 0.10$. Стехиометрия максимально кальциевого пирохромита близка к формуле $(Ca_{0.5}Mn_{0.5})(Mn, Fe, Mg)_6(Si_7O_{21})$, а типичного родонита – $(Ca_{0.5}Mn_{0.5})Mn_4(Si_5O_{15})$. Скорее всего, такие составы отвечают пределам устойчивости.

Родонит и пирохромит хорошо различаются методом рентгенофазового анализа. Диагностическим для пирохромитов служит отрезок дифрактограмм в области межплоскостных расстояний 3.60–2.50 Å (рис. 34). Так же как и для других минералов, на качество дифракционной картины пирохромитов большое влияние оказывает степень «кристалличности» минералов. Рентгенограммы микроблочных (комковатых, сгустковых) родонита и пирохромита из основной массы породы обладают широкими диффузными рефлексами без ясно выраженных вершин. Отражения с близкими межплоскостными расстояниями на них не разделяются, а сливаются в единые, как правило, асимметричные пики. При том же режиме съемки хорошо сформированные таблитчатые кристаллы родонита и пирохромита (как основного объема породы, так и из прожилков) дают ясные дифракционные профили с островершинными, четко разрешенными максимумами.

Манганбабингтонит – $Ca_2Mn^{2+}Fe^{3+}[Si_5O_{14}(OH)]$ – редкий цепочечный силикат кальция, марганца и железа, установлен на месторождениях Кызыл-Таш и Уразовское (Брусницын и др., 2001; Старикова и др., 2004).

На обоих объектах манганбабингтонит является аксессуарным минералом, встречающимся в ассоциации с родонитом, андрадитом, парсеттенситом, гематитом, кальцитом и некоторыми другими фазами. Манганбабингтонит представлен мелкими (до 0.2 мм в поперечнике) индивидами неправильной, изредка таблитчатой формы, выполняющими интерстиции между кристаллами родонита (фото 6, в). Причем в некоторых случаях ориентировка оптических индикатрис и трещин спайности зерен манганбабингтонита и родонита указывает на то, что эти структурно близкие минералы образуют друг с другом закономерные эпитаксические сростания.

В образцах манганбабингтонит узнать трудно из-за мелких зерен, а также потому, что по цвету и морфологии он похож на резко преобладающий в этих породах андрадит. В порошке фракции 0.10–

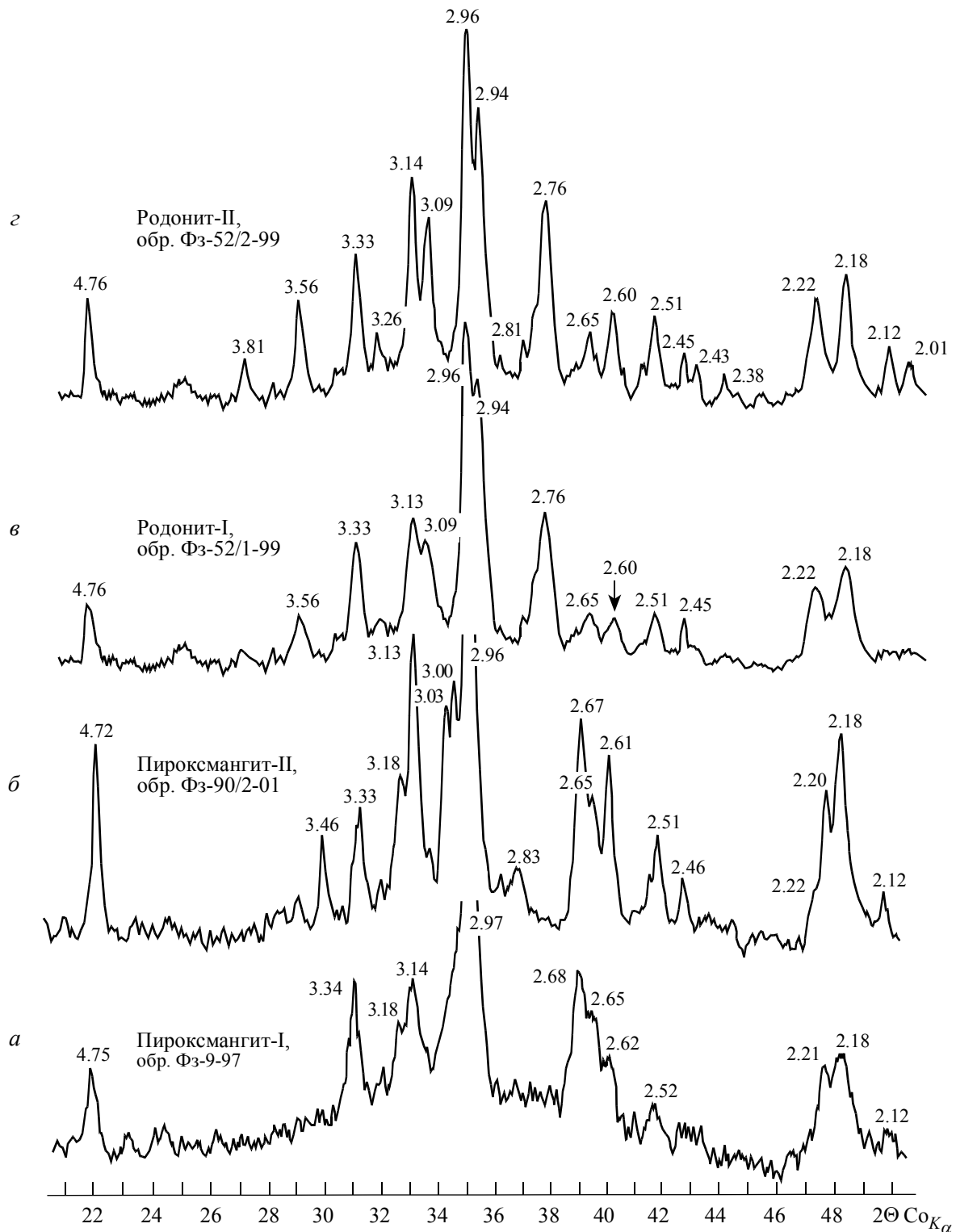


Рис. 34. Фрагменты порошковых рентгенограмм пироксмангита и родонита Южно-Файзулинского месторождения *a* и *в* – плохо окристаллизованные пироксеноиды из основной массы породы; *б* и *г* – яснокристаллические пироксеноиды из секущих породу сегрегационных прожилков. Цифрами над пиками отмечены межплоскостные расстояния (в Å).

0.20 мм минерал имеет бутылочно-зеленую окраску, прозрачен, обладает сильным стекляннным блеском. В шлифах манганбабинтонит диагностируется довольно легко. Он светлый желтовато-зеленый (все остальные прозрачные минералы в данной ассоциации практически бесцветны), плеохроизм слабый: N_g – светло-желтый, N_m – бесцветный, N_p – желто-зеленый; $n_g = 1.742$, $n_m = 1.730$, $n_p = 1.720$,

$n_g - n_p = 0.023-0.025$; хорошо видна спайность в двух направлениях, пересекающихся под углом около 90° ; удлинение положительное, погасание косое $aN_g = 32-35^\circ$.

ИК-спектр изученного минерала в целом совпадает со спектрами саянского манганбабингтонита и бабингтонита из месторождения Гренсебергет в Швеции (рис. 35). Отличия проявляются в общей диффузности спектра уральского образца (уширении ширины ряда полос, особенно в области $900-1000\text{ см}^{-1}$, худшем их разрешении), а также в сдвиге полосы $507\text{ см}^{-1} \rightarrow 497\text{ см}^{-1}$, чувствительной к катионному составу силикатов. Все три спектра получены при одинаковых аналитических условиях, поэтому различие между ними вызваны конституционными особенностями минералов. Скорее всего, наибольший вклад в изменение конфигурации ИК-спектра вносит изоморфное замещение марганцем кальция.

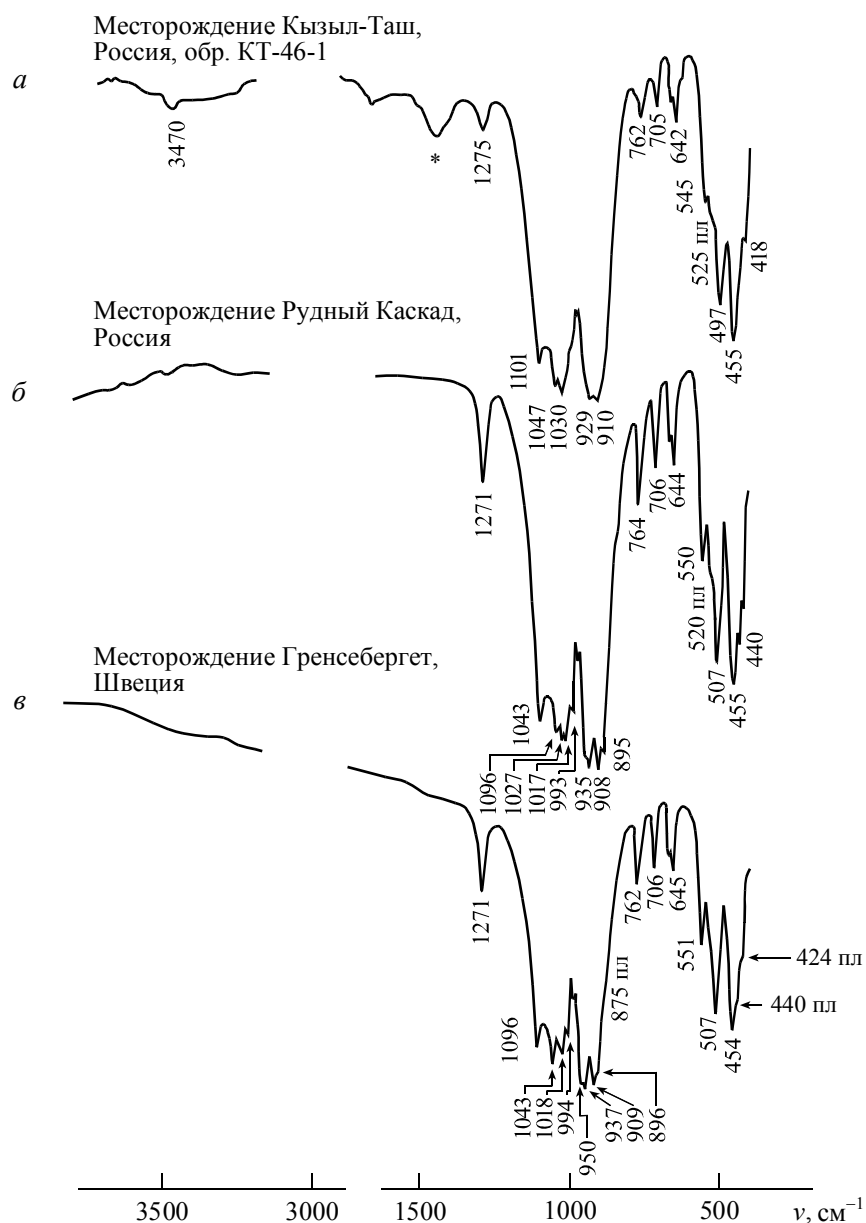


Рис. 35. ИК-спектры минералов группы бабингтонита
а и б – манганбабингтонит, в – бабингтонит. Звездочкой отмечен пик, обусловленный примесью карбоната.

Характерной чертой всех ИК-спектров минералов группы бабингтонита является наличие узкой одиночной полосы в диапазоне $1271-1275\text{ см}^{-1}$, которая, наряду с отсутствием четко выраженных пиков H_2O и OH -групп, позволяет предположить наличие в их структуре изолированного катиона H^+ .

На особое положение ионов водорода в структуре бабингтонита указывали и Т. Тагаи с соавторами (Tagai e. a., 1990).

Типичный химический состав (масс. %) и рассчитанные на 9 катионов кристаллохимические формулы манганбабингтонита следующие:

1) месторождение Кызыл-Таш: $\text{SiO}_2 - 52.11$, $\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{общ}} - 12.00$, $\text{MnO}^{\text{общ}} - 19.28$, $\text{CaO} - 15.38$, сумма – 98.77; $(\text{Ca}_{1.58}\text{Mn}^{2+}_{0.42})_2.00\text{Mn}^{2+}_{1.00}(\text{Fe}^{3+}_{0.86}\text{Mn}^{3+}_{0.14})_{1.00}[\text{Si}_{5.00}\text{O}_{14}(\text{OH})]$;

2) месторождение Уразовское: $\text{SiO}_2 - 52.54$, $\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{общ}} - 12.68$, $\text{MnO}^{\text{общ}} - 14.99$, $\text{CaO} - 18.45$, сумма – 98.66; $(\text{Ca}_{1.88}\text{Mn}^{2+}_{0.12})_2.00\text{Mn}^{2+}_{1.00}(\text{Fe}^{3+}_{0.91}\text{Mn}^{3+}_{0.09})_{1.00}[\text{Si}_{5.00}\text{O}_{14}(\text{OH})]$.

Как видно из этих данных, количество кальция в минерале в обоих случаях меньше 2 к.ф., а железа – меньше 1 к.ф. В то же время марганец, наоборот, присутствует в избытке ($\text{Mn}^{\text{общ}} > 1$ к.ф.), он не только полностью заполняет отдельную катионную позицию, но и частично оккупирует позиции кальция и трехвалентного железа. В месторождениях других регионов содержание марганца в манганбабингтоните существенно ниже, редко приближается к 1 к.ф. Таким образом, по химическому составу южноуральский манганбабингтонит представляет собой предельно обогащенную марганцем разновидность данного минерала.

Дифрактограмма изученного минерала (рис. 36) по положению пиков и их интенсивностям близка к соответствующим данным для манганбабингтонита из Японии (JCPD 42-1400). Параметры элементарной ячейки манганбабингтонита из месторождения Кызыл-Таш равны: $a = 7.53 \text{ \AA}$, $b = 12.16 \text{ \AA}$, $c = 9.71 \text{ \AA}$, $\alpha = 86.06^\circ$, $\beta = 94.08^\circ$, $\gamma = 111.67^\circ$.

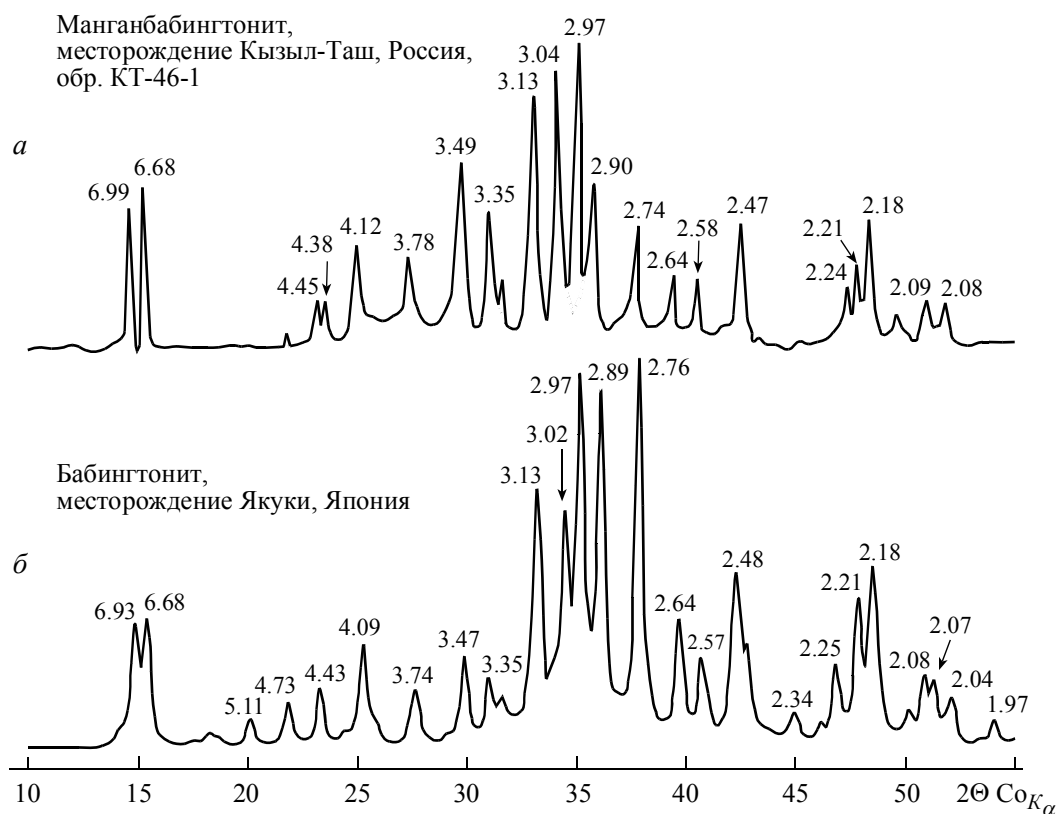


Рис. 36. Фрагменты порошковых рентгенограмм минералов группы бабингтонита
Цифрами над пиками отмечены межплоскостные расстояния (в Å).

Кроме рассмотренных выше минералов, на Южном Урале установлен еще один цепочечный силикат марганца – *марстурит* $\text{NaCaMn}_4(\text{Si}_5\text{O}_{14})(\text{OH})$. Он обнаружен Н. Р. Аюповой (2003г) в марганцевых породах Узельгинского месторождения.

МИНЕРАЛЫ ГРУППЫ АМФИБОЛА. В марганцевых породах Южного Урала в качестве акцессорных минералов установлены кальциевые и натриево-кальциевые амфиболы. Первые представлены марганцевым *тремолитом* и *актинолитом*. Они обнаружены в оксидно-карбонатно-силикатных породах Уразовского и Кожаевского месторождений в сростаниях с родонитом, гроссуляром, эпидотом, кварцем, гематитом и кальцитом. Среди вторых диагностирован марганцевый *ферривинчит*. Минерал характерен для оксидно-силикатных пород Южно- и Северо-Файзулинского месторождений

(Брусницын, 2004), где он кристаллизуется совместно с браунитом, родонитом, Са–Na-пироксенами, альбитом и кварцем в прослоях с повышенным содержанием магния.

Все изученные амфиболы встречаются в виде сильно удлинённых до игольчатых кристаллов размером от 0.2 до 1 мм по удлинению, которые обычно собраны в сноповидные, веерообразные, спутанно- или параллельно-волокнистые сростки (см. фото 5, *d* и *e*). Крупные кристаллы в образцах имеют коричневую окраску. В шлифах амфиболы практически бесцветны или бледно-зелёные. По оптическим свойствам они чрезвычайно похожи на пироксены, от которых иногда отличаются по более низкому двупреломлению ($n_g - n_p \approx 0.025$) и типичному для амфиболов ромбовидному сечению. Присутствие в породе амфибола легко определяется методом рентгенофазового анализа. Главные линии дифрактограммы северофайзулинского ферривинчита (обр. Фз-203/1-01) $d(\text{Å})/I$ следующие: 8.36/90, 4.87/20, 4.49/30, 3.39/45, 3.11/100, 2.79/20, 2.71/60.

Полученные микронзондовым методом химические анализы амфиболов (табл. 24) различаются прежде всего по содержанию железа, марганца, магния, кальция и натрия. Концентрации кремния варьируют мало ($\text{SiO}_2 \approx 57$ масс. %). Титан, алюминий и калий отмечаются в очень небольших количествах ($\text{TiO}_2 < 0.3$ масс. %, $\text{Al}_2\text{O}_3 < 1$ масс. %, $\text{K}_2\text{O} < 0.5$ масс. %) или не устанавливаются вовсе. При пересчете микронзондовых анализов на коэффициенты в кристаллохимических формулах были приняты следующие постулаты: 1) кремнекислородные тетраэдры в структуре амфиболов заняты

Таблица 24

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

Компонент	Месторождение							
	Уразовское	Кожаевское	Южно-Файзулинское		Северо-Файзулинское			
	1	2	3	4	5	6*	7*	8
SiO ₂	56.71	57.06	56.91	56.76	56.33	57.31	57.46	55.71
TiO ₂	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.28
Al ₂ O ₃	0.00	0.08	0.00	0.28	0.00	0.67	0.72	0.19
Fe ₂ O ₃ ^{общ}	1.16	5.16	8.57	11.40	9.55	7.97	6.55	13.46
MnO ^{общ}	10.58	5.53	7.85	6.81	6.71	4.76	6.25	6.30
MgO	18.44	19.35	15.54	14.82	15.15	16.55	16.88	14.24
CaO	11.34	8.46	4.68	2.60	6.31	4.73	5.17	1.58
Na ₂ O	0.00	2.84	5.00	5.59	3.98	5.44	4.61	6.58
K ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.52	0.51	0.00
Сумма	98.23	98.03	98.55	98.26	98.03	98.05	98.15	98.34
Коэффициенты рассчитаны на 8 атомов кремния								
Si	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00
Ti	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03
Al	0.00	0.01	0.00	0.05	0.00	0.11	0.12	0.03
Fe ³⁺	0.02	0.08	0.90	1.20	0.89	0.83	0.68	0.92
Mn ³⁺	0.00	0.00	0.12	0.07	0.00	0.14	0.19	0.00
Сумма R ³⁺	0.02	0.09	1.02	1.32	0.89	1.08	0.99	0.98
Fe ²⁺	0.10	0.48	0.00	0.00	0.13	0.00	0.00	0.53
Mn ²⁺	0.98	0.36	0.70	0.55	0.75	0.42	0.48	0.42
Mg	3.90	4.07	3.28	3.13	3.23	3.47	3.53	3.07
Сумма R ²⁺	4.98	4.91	3.98	3.68	4.11	3.89	4.01	4.02
Сумма С	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	4.97	5.00	5.00
Mn ²⁺	0.28	0.30	0.11	0.19	0.05	0.00	0.07	0.34
Ca	1.71	1.27	0.70	0.39	0.96	0.71	0.77	0.24
Na	0.00	0.43	1.19	1.42	0.99	1.29	1.16	1.42
Сумма В	1.99	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
Na	0.00	0.34	0.17	0.10	0.10	0.18	0.08	0.41
K	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.09	0.09	0.00
Сумма А	0.00	0.34	0.17	0.10	0.10	0.27	0.17	0.41

П р и м е ч а н и е. Анализы, отмеченные звездочкой, выполнены в лаборатории растровой электронной микроскопии и микроанализа геологического факультета СПбГУ (аналитик А. Р. Нестеров), остальные – в лаборатории растровой электронной микроскопии и микроанализа ЗАО «Механобр-Аналит» (аналитики Ю. Л. Крецер, А. И. Брусницын). При расчете коэффициентов в кристаллохимических формулах разделение катионов по валентности проведено исходя из того, что сумма положительных зарядов равна 46. *Минералы* (согласно номенклатуре Б. Лика с соавторами (Лик и др., 1997; Leake e. a., 2004)): 1 – марганцевый тремолит, 2 – марганцевый актинолит, 3–8 – марганцевый ферривинчит. *Разновидности пород*: 1 – эпидот-родонитовая (обр. Ур-51-96); 2 – альбит-гематит-гроссуляровая (обр. Кж-4-00, данные Т. А. Семковой); 3 и 4 – гематит-браунит-кварцевая, северный участок месторождения (обр. Фз-36-99); 5 – родонит-андрадитовый прослой в сургучной ящике рудного горизонта (обр. Фз-33-99); 6 и 7 – гематит-браунит-кварцевая (обр. Фз-203/1-01); 8 – эгирин-винчит-родонитовый прослой в сургучной ящике рудного горизонта (обр. Фз-202/01-01).

только атомами кремния ($Si = 8$ к.ф.); 2) анионы (OH^- , F^- , Cl^-) не замещены на O^{2-} , общее количество отрицательных (и соответственно положительных) зарядов равно 46; 3) минералы не содержат литий. Для амфиболов с низкими концентрациями алюминия и титана, а также с разновалентными железом и марганцем такой подход дает вполне удовлетворительные результаты.

Согласно расчетам, в амфиболах Уразовского и Кожаевского месторождений весь марганец находится в двухвалентном состоянии, а величина $Fe^{2+}/Fe^{3+} = 5-6$. По соотношению кальция и натрия $(Ca+Na)_B > 1.50$, $Na_B < 0.5$ эти амфиболы, согласно принятой КНМНМ МАА классификации (Нomenclатура амфиболов..., 1997; Leake e. a., 1997, 2004), попадают в кальциевую подгруппу. По значению $Mg/(Mg+Fe^{2+}) = 0.98$ уразовский минерал соответствует тремолиту, а с учетом $Mn^{2+} = 1.26 > 1$ к.ф. он должен называться марганцевым тремолитом или даже манганотремолитом с идеальной формулой $Ca_2Mg_4Mn(Si_8O_{22})(OH)_2$. В амфиболе Кожаевского месторождения $Mg/(Mg+Fe^{2+}) = 0.89$, $Mn^{2+} = 0.66$, формально он является марганцевым актинолитом.

Амфиболы Южно- и Северо-Файзулинского месторождений по значениям $(Na+K)_A > 0.5$, $(Ca+Na)_B > 1.0$, $0.50 < Na_B < 1.50$ принадлежат к натриево-кальциевой подгруппе. По величинам $Mg/(Mg+Fe^{2+}) > 0.50$, $Mn^{общ} = 0.56-0.82$, $Fe^{3+} > Al$ (при $Si = 8$ к.ф.) они соответствуют марганцевому ферривинчиту (Баженов и др., 2005а, 2005б; Hawthorne, Oberti, 2006; Кривовичев, 2008). Любопытно, что амфиболы такого состава были известны давно, они часто встречаются и в составе марганцевых пород (см.: Fermor, 1909; Leak e. a., 1986; Mottana, 1986; Jemenez-Millan, Velilla, 1993). Использовался и термин «ферривинчит» (см.: Вализер и др., 2004). Но как «новый» минерал и самостоятельный минеральный вид ферривинчит был утвержден КНМНМ МАА лишь в последние годы (Баженов и др., 2005б).

Интересно, что увеличение содержания натрия в ферривинчите сопровождается ростом концентраций этого элемента и в сосуществующем с ним Ca–Na-пироксене (эгириин-авгите). По количеству марганца амфиболы и пироксены сопоставимы, средняя величина X_{Mn} в них составляет от 0.1 до 0.2. Но при этом в амфиболе накапливается преимущественно магний, а в пироксене – железо (см. рис. 25).

Кариопилит – водосодержащий силикат марганца слоистой структуры. Часть исследователей 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). Более детальные анализы с использованием комплекса методов, в том числе высокоразрешающей трансмиссионной электронной микроскопии, показали, что его кристаллическая структура имеет много общего со структурой серпентинитов, но тем не менее она характеризуется и яркими индивидуальными особенностями, кариопилит не является полным аналогом антигорита (Guggenheim e. a., 1982; Guggenheim, Eggleton, 1988, 1998).

Наличие у кариопилита серпентиноподобной структуры нашло свое отражение и в написании идеальной кристаллохимической формулы минерала. Первоначально кариопилиту приписывалась формула $Mn_3(Si_2O_5)(OH)_4$ (Kato, 1963; Guggenheim e. a., 1982). Однако сразу подчеркивалось, что в реальных составах устанавливаются избыток атомов кремния и дефицит октаэдрических катионов (Mn, Fe и Mg) до 0.20 и 0.35 к.ф. 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, тетраэдры периодически меняют свою ориентировку, а в точках инверсии в октаэдрическом слое появляются вакансии. С учетом этого позднее были предложены другие варианты теоретической формулы кариопилита: $Mn_8(Si_6O_{15})(OH)_{10}$ (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). Полученные нами материалы и их сопоставление с литературными данными показывают, что последний вариант наиболее адекватный.

Кариопилит – один из самых распространенных минералов марганцевых месторождений Южного Урала. Он постоянно присутствует в составе оксидно-карбонатно-силикатных пород, где часто является одним из породообразующих минералов. Реже кариопилит наблюдается в оксидно-силикатных, существенно браунитовых породах.

Практически на всех месторождениях в основной массе породы выделяются, как минимум, две генерации кариопилита. По объему преобладает кариопилит первой генерации. Самостоятельно или совместно с тефроитом, риббеитом, родохрозитом и другими минералами он слагает тонкие (3–15 мм мощностью) прослои, линзы или обособления с неправильными очертаниями, ориентированные согласно с общей слоистостью рудных залежей. Кариопилитовые агрегаты обладают пелитовыми, спутанно-волоконистыми, колломорфными, глобулярными или концентрическими ритмично-зональными структурами (фото 6, z-e). Строение большинства кариопилитовых агрегатов указывает на то, что они сформировались при литификации тонкодисперсного и сильно обводненного субстрата (например,

геля или стекла). Более того, кариопилитовая матрица местами содержит мелкие (около 0.2 мм в поперечнике) реликтовые включения изотропного стекловидного протолита (неотокита). Для кариопилитовой массы типичны трещины синерезиса, по которым иногда развиваются веретенообразные или нитевидные выделения родохрозита. Из этих наблюдений следует, что ранний кариопилит образуется за счет трансформации исходно-осадочного силикатного материала, скорее всего – неотокита.

Кариопилит второй генерации появляется путем собирательной перекристаллизации кариопилита-I. Он представлен сноповидными, веерообразными и радиально-лучистыми агрегатами пластинчатых кристаллов (от 0.1 до 3 мм в поперечнике), которые постоянно присутствуют в мелкозернистой массе раннего кариопилита. Ко второй или возможно даже к третьей (?) генерации следует отнести и единичные секущие породу прожилки (до 3 мм мощностью), сложенные параллельно-шестоватыми агрегатами кариопилита (месторождения Кызыл-Таш и Кожаевское).

Кариопилит обладает весьма специфическим набором физических свойств. В образцах минерал имеет характерный халцедоновидный облик: окраска чаще всего темная красновато-коричневая, излом раковинистый, в тонких сколах просвечивает, мягкий (легко царапается булавкой). Кариопилит с повышенными содержаниями железа отличается грязным коричневато-зеленым или насыщенным зеленым цветом. Такие примеры известны на месторождениях Кызыл-Таш, Казган-Таш и Южно-Файзулинском. В шлифах кариопилит светло-желтый, слабо плеохроирует: N_g – желтый, N_p – бледно-желтый, почти бесцветный; $n_m \approx 1.65$, $n_g - n_p \approx 0.020-0.025$; погасание прямое; хорошо проявлена сплюснутая спайность в одном направлении.

ИК-спектр южноуральского кариопилита (рис. 37) охарактеризован Н. В. Чукановым (Брусницын и др., 2000; Брусницын, Чуканов, 2001). Спектр обладает интенсивной полосой с частотой 3608 см^{-1} , отражающей присутствие в минерале ОН-групп, узкими полосами с частотами 3420 и 1617 см^{-1} , отвечающими вхождению молекул H_2O , а также несколькими хорошо выраженными максимумами валентных колебаний Si–O- и Si–O–Si-связей в диапазоне $1200-400\text{ см}^{-1}$. При этом положение самой интенсивной полосы $\nu = 1007\text{ см}^{-1}$ смещено в низкочастотную область по сравнению с ожидаемой для радикала (Si_2O_5) $\nu_{\text{Si-O}}^{\text{max}} \approx 1025\text{ см}^{-1}$ (Чуканов, 1995). Скорее всего, так же, как и у серпентинитов, это смещение обусловлено гофрировкой кремнекислородных сеток. Интерпретация полосы 1163 см^{-1} неоднозначна. Как правило, пики в интервале $1120-1220\text{ см}^{-1}$ наблюдаются в спектрах минералов, в структуре которых можно выделить достаточно упорядоченные, недеформированные (угол при кремнекислородном мостике Si–O–Si близок к 180°) и без существенного замещения кремния на алюминий кремнекислородные ленты (пальгорскит, сепиолит, ксонотлит, тоберморит и некоторые другие). Наличие плеча пика с частотой 890 см^{-1} указывает на возможное присутствие в минерале Al_{IV} , в то время как отсутствие ярко выраженных максимумов в области $510-540\text{ см}^{-1}$ свидетельствует о незначительных количествах этого элемента в октаэдрических позициях. В целом же конфигурация

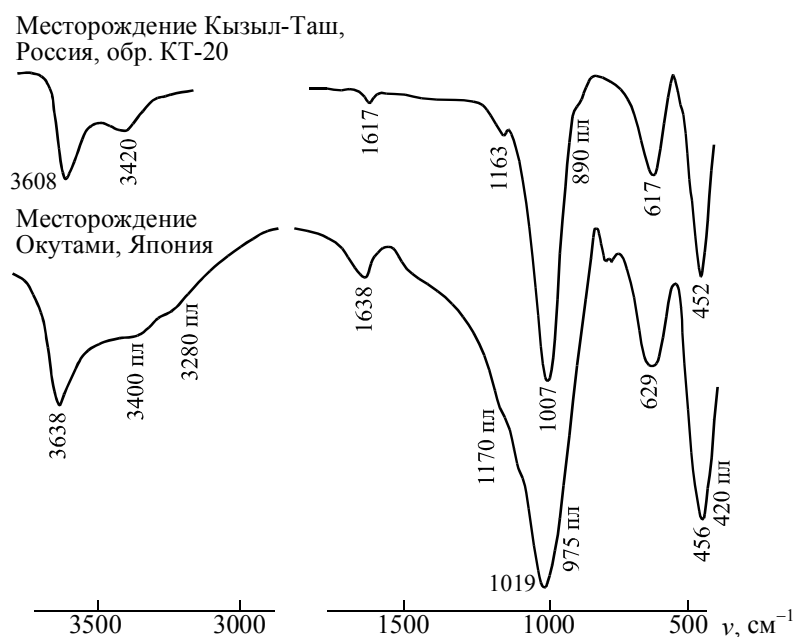


Рис. 37. ИК-спектры кариопилита

ИК-спектра карнопилита близка к данным для серпентинов, неотокита и некоторых других слоистых силикатов (стильпномелана, шамозита, сауконита и др.).

Химический состав карнопилита-I представлен в табл. 25. Все анализы удовлетворительно пересчитываются на предложенную выше кристаллохимическую формулу минерала – $Mn_5(Si_4O_{10})(OH)_6$ – при условии, что в составе минерала марганец и железо находятся в двухвалентной форме. Для марганца этот вывод дополнительно подтвержден аналитическими методами. Был исследован безжелезистый карнопилит из месторождения Кызыл-Таш (обр. КТ-20, анализ 1 в табл. 25). Анализ выполнен А. В. Щукаревым (ЗАО «Механобр-Аналит», С.-Петербург) методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (Брусницын и др., 2000). Интерпретация РФЭ-спектров карнопилита и эталонных родонита (стандарт для Mn^{2+}) и пьомонтита (стандарт для Mn^{3+}) позволила сделать вывод, что весь марганец в составе карнопилита находится в двухвалентном состоянии. В спектре карнопилита не обнаружены какие-либо признаки, указывающие на присутствие в его составе даже относительно небольших (первые проценты от массы) количеств Mn^{3+} .

Таблица 25

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

Компонент	Месторождение										
	Кызыл-Таш					Казган-Таш			Уразовское		
	1	2	3	4	5	6*	7*	8*	9	10	
SiO ₂	35.75	34.75	33.40	35.93	35.79	33.42	34.61	32.15	34.95	35.85	
Al ₂ O ₃	0.93	2.11	3.59	3.51	4.75	4.19	1.88	4.96	3.38	2.09	
FeO ^{общ}	0.00	1.01	5.30	3.31	3.31	3.05	17.91	15.69	1.90	1.52	
MnO ^{общ}	53.59	52.12	42.27	45.73	43.95	48.47	33.03	35.33	45.45	47.66	
MgO	0.00	0.00	1.43	0.95	2.34	0.70	1.42	1.37	3.05	1.79	
CaO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.21	0.16	0.00	0.00	0.00	
Сумма	90.27	89.99	89.99	89.43	89.96	90.04	89.01	89.50	88.78	88.82	
Коэффициенты рассчитаны на 26 зарядов											
Si	3.92	3.82	3.68	3.86	3.77	3.65	3.82	3.54	3.77	3.90	
Al	0.06	0.18	0.32	0.14	0.23	0.35	0.18	0.46	0.23	0.10	
Сумма R _{IV}	3.98	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	0.00	4.00	4.00	
Al	0.06	0.09	0.15	0.30	0.36	0.19	0.06	0.18	0.20	0.15	
Fe ²⁺	0.00	0.09	0.49	0.30	0.28	0.28	1.65	1.44	0.18	0.14	
Mn ²⁺	4.98	4.85	4.22	4.16	3.92	4.48	3.09	3.29	4.15	4.39	
Mg	0.00	0.00	0.23	0.15	0.37	0.11	0.23	0.22	0.49	0.29	
Ca	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.02	0.00	0.00	0.00	
Сумма R _{VI}	5.04	5.03	5.09	4.91	4.93	5.08	5.05	5.13	5.02	4.97	
	Кожаевское	Южно-Файзулинское					Биккуловское			Кусимовское	
		11	12	13	14	15	16	17*	18*	19*	20*
SiO ₂	34.51	34.80	35.62	37.33	38.00	36.12	35.28	35.59	36.31	33.88	36.09
Al ₂ O ₃	3.81	2.81	0.41	1.23	2.49	4.07	3.19	2.01	0.95	4.65	1.39
FeO ^{общ}	2.34	0.98	0.32	0.14	6.71	8.28	3.80	3.05	2.07	0.00	0.81
MnO ^{общ}	46.34	47.87	51.50	48.83	37.54	34.95	48.52	47.62	50.19	51.70	49.86
MgO	3.68	3.25	0.84	3.03	6.03	6.21	0.54	1.05	0.59	0.83	0.59
Сумма	90.68	89.71	88.69	90.56	90.77	89.62	91.33	89.33	90.11	91.06	88.74
Коэффициенты рассчитаны на 26 зарядов											
Si	3.66	3.75	3.95	3.95	3.90	3.75	3.78	3.88	3.95	3.64	3.96
Al	0.34	0.25	0.05	0.05	0.10	0.25	0.22	0.12	0.05	0.36	0.04
Сумма R _{IV}	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
Al	0.14	0.11	0.00	0.10	0.20	0.25	0.18	0.14	0.07	0.23	0.14
Fe ²⁺	0.21	0.08	0.03	0.01	0.58	0.72	0.34	0.28	0.19	0.00	0.07
Mn ²⁺	4.17	4.36	4.84	4.38	3.26	3.07	4.41	4.40	4.63	4.70	4.64
Mg	0.58	0.52	0.14	0.48	0.92	0.96	0.09	0.17	0.10	0.13	0.10
Сумма R _{VI}	5.10	5.07	5.01	4.97	4.96	5.00	5.02	4.99	4.99	5.06	4.95

Примечание. Анализы, отмеченные звездочкой, выполнены в лаборатории растровой электронной микроскопии и микроанализа геологического факультета СПбГУ (аналитик А. Р. Нестеров), остальные – в лаборатории растровой электронной микроскопии и микроанализа ЗАО «Механобр-Аналит» (аналитики Ю. Л. Крецер, А. И. Брусницын). *Разновидности пород*: 1 и 2 – карнопилит-карбонат-тефроитовая (1 – обр. КТ-20, 2 – обр. КТ-7-1); 3 – карнопилитовая (обр. КТ-44); 4 и 5 – родонит-гроссуляр-карнопилитовая (4 – обр. КТ-105, 5 – обр. КТ-107-12); 6 – кальцит-тефроитовая (обр. Кз-6); 7 и 8 – карнопилит-гематит-родонитовая (обр. Кз-8); 9 и 10 – кальцит-карнопилит-родонитовая (обр. Ур-17-96); 11 – родохрозит-тефроит-гаусманнитовая (обр. Кж-1); 12 – родохрозит-тефроит-риббит-гаусманнитовая (обр. Фз-13-97); 13 и 14 – карнопилит-риббит-родохрозит-тефроитовая (13 – обр. Фз-61-00, 14 – обр. Фз-81-00); 15 и 16 – пироксмангит-карнопилит-кварцевая (15 – обр. Фз-62-00, 16 – обр. Фз-86-01); 17 – пумпеллит-пьомонтит-андрадит-карнопилитовая (обр. Бк-72); 18 – кварц-андрадит-родонитовая (обр. Бк-77); 19 – парсеттенсит-гематит-кварц-андрадитовая (обр. Бк-31); 20 и 21 – браунит-родонитовая (20 – обр. Ку-6-99, 21 – обр. Ку-9-01).

В составе кариопилита, как правило, устанавливаются примеси алюминия, магния и железа. Обычно количества этих элементов в кариопилите составляют 10–15% от общего числа катионов. Но есть и исключения из данного правила (рис. 38). Так, на месторождении Кызыл-Таш установлен практически химически чистый кариопилит (анализ 1 в табл. 25). На месторождении Казган-Таш кариопилит, ассоциирующий с гематитом и родонитом, отличается высокими содержаниями железа – до 17.9 масс. % FeO (анализы 7 и 8 в табл. 25). Ранее анализы еще более высокожелезистого кариопилита (с FeO \approx 23 масс. %) приводились С. Фариадом для месторождений Западных Карпат в Словакии (Faryad, 1994). На Южно-Файзулинском месторождении обнаружены две разновидности кариопилита. Первая, самая распространенная, встречающаяся в ассоциации с тефроитом, риббеитом и родохрозитом, имеет обычный для кариопилита состав (анализы 12–14). Вторая, значительно более редкая, разновидность кариопилита образуется в ассоциации с кварцем, пироксмангнитом, клинохлором и родохрозитом. Такой кариопилит отличается повышенной (35–40% от суммы катионов) концентрацией прежде всего магния и в меньшей мере железа и алюминия (анализы 15 и 16). По составу он очень близок к *гоньериту* $(\text{Mn,Mg,Fe})(\text{Si,Fe}^{3+},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ – марганцевому минералу из группы хлорита. Но его дифрактометрическая картина соответствует серпентиноподобной структуре, характерный для хлоритов пик с $d \approx 14 \text{ \AA}$ на ней отсутствует.

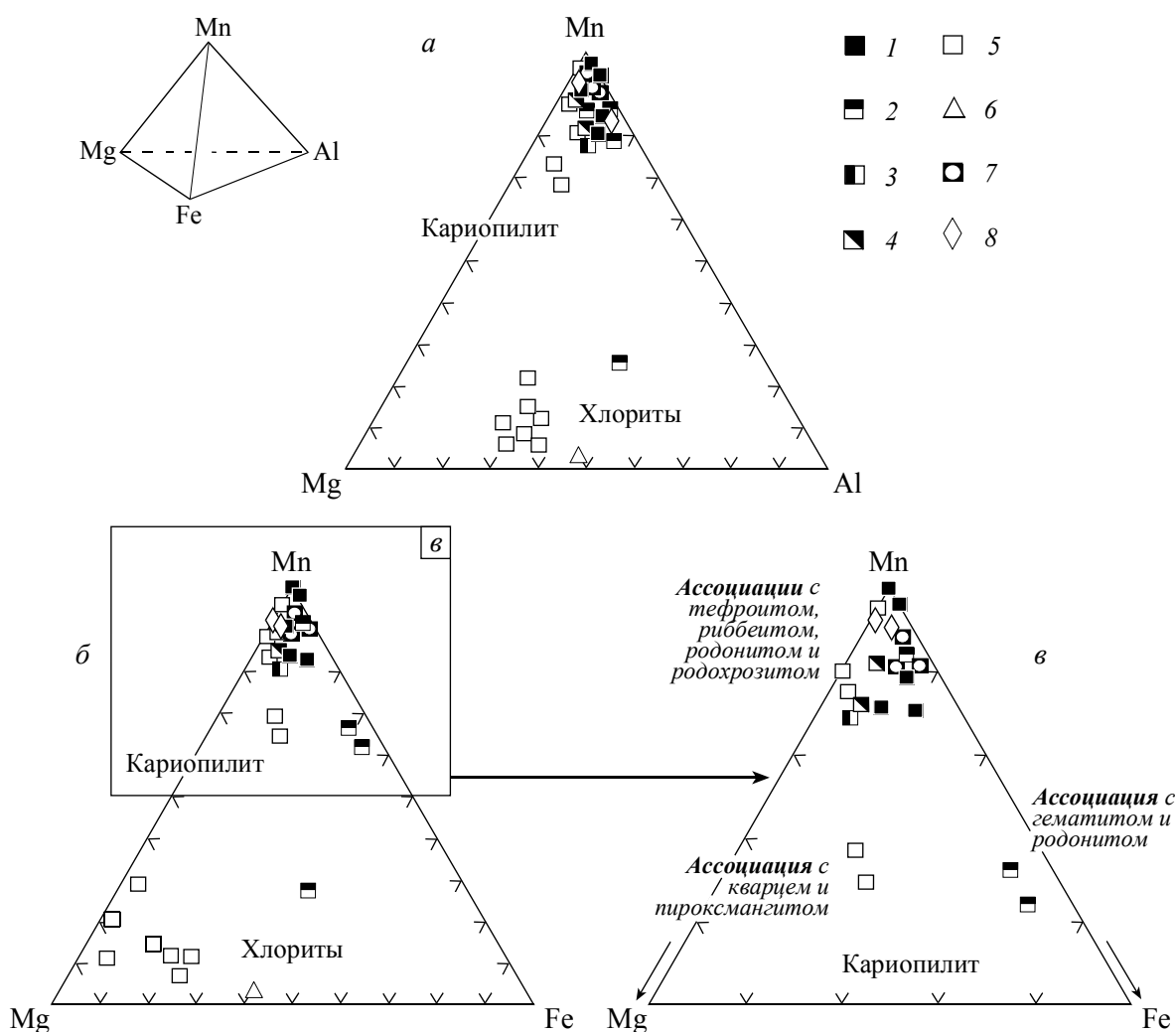


Рис. 38. Соотношение содержаний марганца, магния и алюминия (а), марганца, магния и железа (б, в) в кариопилите и минералах группы хлорита

б – полный вариант Mn–Mg–Fe-диаграммы, в – ее фрагмент, относящийся к кариопилиту. Месторождения: 1 – Кызыл-Таш, 2 – Казган-Таш, 3 – Кожаяевское, 4 – Уразовское, 5 – Южно-Файзулинское, 6, 7 – Биккуловское (6 – вмещающие руды вулканогенные отложения, 7 – марганцевые породы), 8 – Кусимовское.

Дифрактограммы южноуральского карнопилита (рис. 39) соответствуют данным для этого минерала из других месторождений (Yoshimura e. a., 1958; Guggenheim e. a., 1982; Guggenheim, Eggleton, 1988; JCPD 31-831, 38-422).

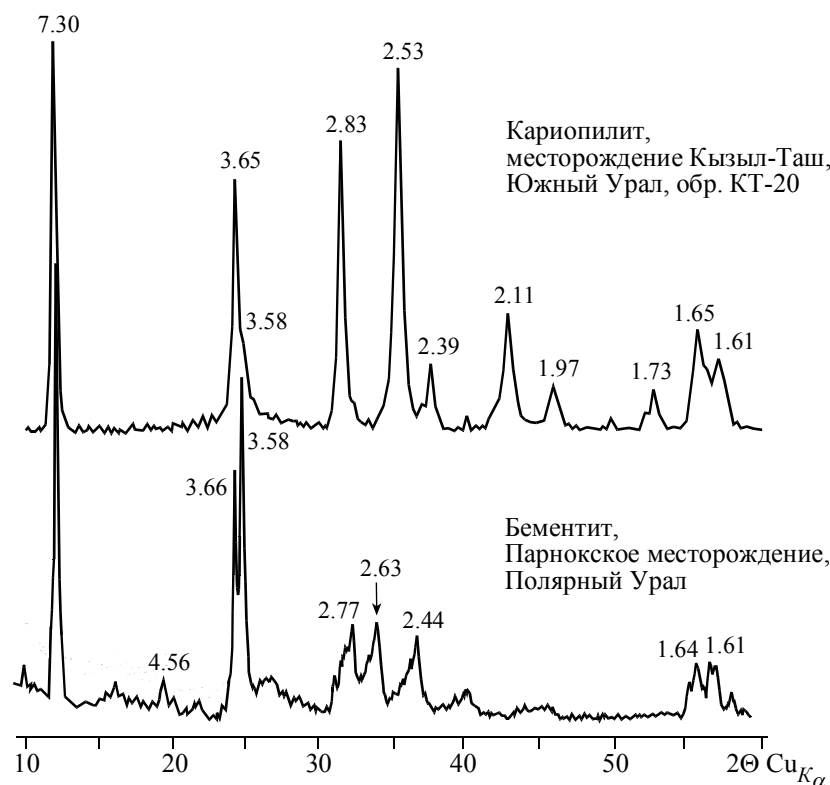


Рис. 39. Фрагменты порошковых рентгенограмм карнопилита и бементита
Цифрами над пиками отмечены межплоскостные расстояния (в Å).

Характерной чертой большинства полученных рентгенограмм является асимметрия одного из самых интенсивных рефлексов с $d = 3.65 \text{ \AA}$, наличие у него «плеча» с вершиной в области $d = 3.55\text{--}3.58 \text{ \AA}$ с относительной интенсивностью около 30 единиц. Возможно, это обусловлено присутствием в данных пробах небольших количеств (порядка 10 масс. %) бементита. На дифрактограмме последнего (рис. 39) есть три очень интенсивных рефлекса с $d(\text{Å})/I = 7.25/90, 3.66/100$ и $3.58/90$, а интенсивность остальных пиков на порядок меньше (Guggenheim, Eggleton, 1988; JCPD 44-1456). Поэтому в пробах, где преобладает карнопилит, примесь бементита может быть мало заметна или даже пропущена. Но вместе с тем обращает на себя внимание однотипность дифракционной картины изученных нами нескольких десятков образцов и практически одинаковое соотношение в них интенсивностей пиков с $d = 3.65$ и 3.55 \AA . Отсюда вытекает, что асимметрия рефлекса $d = 3.65 \text{ \AA}$ может быть связана не с механической примесью другой фазы (бементита), а отражает специфику кристаллической структуры самого карнопилита. В противном случае количество бементита во всех пробах из различных пород и месторождений, отобранных и проанализированных в разное время, всегда должно быть постоянным. Такая гомогенная смесь карнопилита и бементита представляется маловероятной. Видимо, все же расщепление пика $d = 3.65 \text{ \AA}$ присуще собственно карнопилиту.

Расчет параметров элементарной ячейки карнопилита проведен с использованием индексов hkl , приводимых Т. Яшимура с соавторами (Yoshimura e. a., 1958) для модификации 1M, которая, согласно результатам детальных структурных исследований, является преобладающей для этого минерала (Guggenheim e. a., 1982; Guggenheim, Eggleton, 1998). Результаты расчетов представлены в табл. 26. Как показал анализ приведенных данных, с увеличением концентрации магния и алюминия наблюдается тенденция к уменьшению параметров a и b .

Манганпиросмалиит – редкий слоистый силикат марганца $\text{Mn}_8(\text{Si}_6\text{O}_{15})(\text{OH})_{10}$ – установлен как второстепенный компонент в обогащенных марганцем участках южной залежи Южно-Файзулинского месторождения (Брусницын, 2006). Основная масса манганпиросмалиита сконцентрирована в карнопилит-риббит-родохрозит-тефроитовых породах, немного реже минерал встречается в агрегатах, содержащих гаусманнит.

Параметры элементарной ячейки карнопилита

Параметр	Месторождение				
	Кызыл-Таш		Казган-Таш	Южно-Файзулинское	
	1	3	7	14	15
$a, \text{Å}$	5.71 (1)	5.650 (6)	5.669 (3)	5.683 (4)	5.619 (2)
$b, \text{Å}$	9.889 (3)	9.781 (2)	9.866 (5)	9.795 (5)	9.770 (3)
$c, \text{Å}$	7.536 (8)	7.488 (8)	7.487 (4)	7.535 (5)	7.477 (3)
$\beta, ^\circ$	104.63 (6)	104.45 (6)	104.40 (5)	104.15 (6)	104.70 (4)

Примечание. Цифрами 1, 3, 7, 14 и 15 отмечены номера химических анализов карнопилита в табл. 25, в скобках – ошибка последнего знака.

Манганпиросмалит формирует субидiomорфные кристаллы пластинчатой формы размером до 0.3 мм по удлинению, развивающиеся по карнопилиту. Обычно появление манганпиросмалита сопровождается кристаллизацией в карнопилитовой матрице тефроита. Пластины манганпиросмалита образуют тесные сростания с «конкрециями» тефроита или располагаются в непосредственной близости от них. Кроме того, манганпиросмалит обнаружен также в ассоциации с кутнагоритом и родохрозитом. Здесь он представлен спутанно-чешуйчатыми агрегатами, напоминающими по своей структуре «карточный домик».

В проходящем свете минерал бесцветный, редко бледно-желтый, плеохроизм очень слабый, пре-красно видна спайность в одном направлении, погасание прямое, $n_m \approx 1.65$, $n_g - n_p \approx 0.030$.

Химический состав манганпиросмалита по данным микрозондового анализа следующий (в масс. %): $\text{SiO}_2 - 35.72$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - 0.80$, $\text{FeO}^{\text{общ}} - 0.97$, $\text{MnO}^{\text{общ}} - 48.97$, $\text{MgO} - 2.49$, сумма – 88.95. Кристаллохимическая формула, рассчитанная на 40 зарядов, имеет вид $(\text{Mn}_{6.98}\text{Mg}_{0.62}\text{Fe}_{0.14}\text{Al}_{0.16})_{7.90}(\text{Si}_{6.01}\text{O}_{15})(\text{OH})_{10}$.

Дифрактограмма изученного минерала по положению и интенсивности большинства пиков близка к эталонным данным для пиросмалита (JCPD 12-268; Guggenheim, Eggleton, 1988) и отличается от рентгенограмм других, сходных с ним по структуре и составу, силикатов марганца. Главные линии $d(\text{Å})/I$ следующие: 7.20/80, 4.48/10, 3.78/25, 3.55/45, 3.34/10, 2.65/100, 2.25/45, 1.838/30, 1.649/20, 1.632/20. Вместе с тем на полученных рентгенограммах не всегда явно проявлен ряд рефлексов $d(\text{Å})/I$: 11.5/20, 6.06/30, 4.87/20, 4.35/20, 3.41/40. Скорее всего, это обусловлено низкой концентрацией манганпиросмалита в наших пробах и наложением его отражений на пики кутнагорита, родохрозита и других минералов, а также частичным текстурованием препаратов.

Бементит (?) установлен в качестве акцессорного минерала в породах Кожаевского месторождения. Он изредка встречается в ассоциации с риббеитом, тефроитом, родохрозитом и марганцевым гроссуляром. Минерал представлен пластинчатыми зернами размером до 0.2 мм по удлинению. Встречаются как отдельные пластинки бементита, так и их скопления. По оптическим свойствам бементит практически не отличим от манганпиросмалита и других слоистых силикатов. Диагностировать минерал удалось по результатам микрозондового и рентгенофазового анализов. Химический состав минерала следующий (в масс. %): $\text{SiO}_2 - 37.90$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - 0.36$, $\text{FeO}^{\text{общ}} - 0.90$, $\text{MnO}^{\text{общ}} - 47.93$, $\text{MgO} - 1.03$, сумма – 88.12. По соотношению катионов он ближе всего соответствует бементиту. Пересчет микроанализов на 38 зарядов приводит к кристаллохимической формуле минерала: $(\text{Mn}_{6.46}\text{Mg}_{0.24}\text{Fe}_{0.12}\text{Al}_{0.07})_{6.89}(\text{Si}_{6.04}\text{O}_{15})(\text{OH})_8$.

На снятых с полиминеральных агрегатов дифрактограммах проявлялись три наиболее интенсивных отражения бементита с межплоскостными расстояниями 7.19, 3.61 и 3.52 Å. Однако более детальные рентгеновские характеристики минерала получить не удалось из-за его малого содержания в породе и наложения пиков других фаз.

Тальк довольно редко встречается в метаморфизованных марганцевых породах. На Южном Урале в очень небольших количествах он установлен на месторождениях Казган-Таш и Южно-Файзулинском. На первом тальк ассоциирует с гематитом, родонитом, парсеттенситом, карнопилитом и кальцитом. На втором тальк обнаружен в составе пироксмангит-карнопилит-кварцевых пород, где он встречается в тесной ассоциации со спессартином и клинохлором.

Тальк представлен мелкими (0.1–0.3 мм по удлинению) пластинчатыми индивидами, которые либо неравномерно рассеяны в породе, либо собраны в спутанно-чешуйчатые, сноповидные и параллельно-шестоватые агрегаты. В шлифах минерал бесцветен, без плеохроизма, погасание прямое, $n_m \approx 1.60$, $n_g - n_p \approx 0.040$. Присутствие талька четко фиксируется по появлению на рентгенограммах трех наиболее сильных для этого минерала рефлексов $d(\text{Å})/I$: 9.29/50, 4.67/30, 3.12/100. Химический состав талька из Южно-Файзулинского месторождения следующий (в масс. %): $\text{SiO}_2 - 64.75$, $\text{FeO}^{\text{общ}} - 6.34$, $\text{MnO}^{\text{общ}} - 2.39$, $\text{MgO} - 25.65$, сумма – 96.13. Кристаллохимическая формула такова: $(\text{Mg}_{2.49}\text{Fe}_{0.34}\text{Mn}_{0.13})_{2.96}(\text{Si}_{4.02}\text{O}_{10})(\text{OH})_2$.

МИНЕРАЛЫ ГРУППЫ ХЛОРИТА. Это типичные компоненты слабометаморфизованных отложений разнообразного состава, в том числе и обогащенных марганцем. На Южном Урале они широко развиты среди вулканогенных пород, вмещающих марганцевые месторождения. По соотношению катионов хлориты из вулканитов отвечают железистому клинохлору. Непосредственно же в марганцевых породах установлены шамозит и клинохлор (рис. 40).

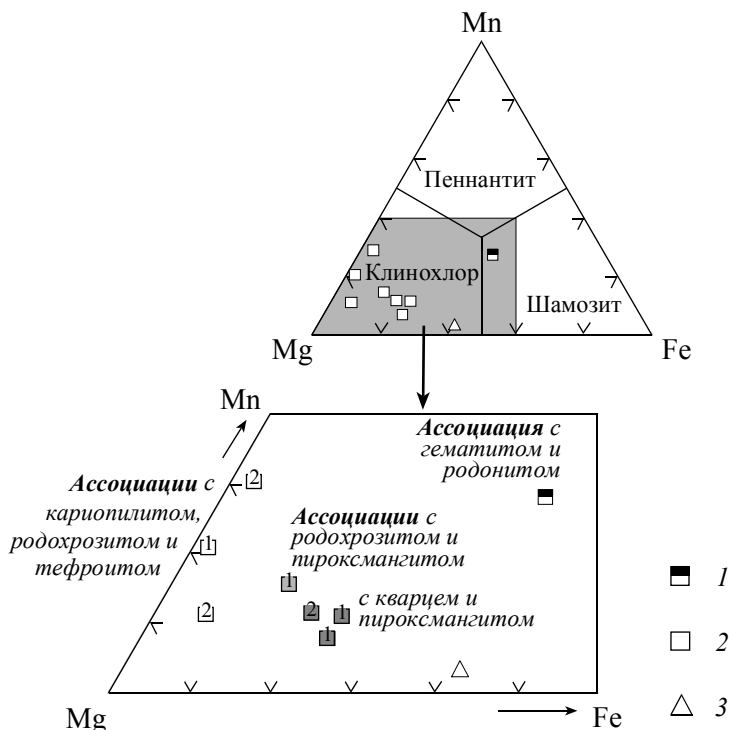


Рис. 40. Соотношения содержаний марганца, магния и железа в минералах группы хлорита
Месторождения: 1 – Казган-Таш, 2 – Южно-Файзулинское (цифрами отмечены генерации клинохлора), 3 – Биккуловское (хлорит из вмещающих рудную залежь вулканомиктовых отложений). Границы минеральных видов даны по С. Бейли (Bailey, 1980).

Шамозит диагностирован в обогащенных железом породах месторождения Казган-Таш в ассоциации с гематитом, родонитом, эпидотом, андрадитом, карнопилитом и др. Минерал образует мелкие (до 0.2 мм) спутанно-волокнистые обособления неправильной формы, очень неравномерно распределенные в породе. В шлифах шамозитовые скопления узнаются по насыщенной зеленой окраске, низкому рельефу и двупреломлению. Химический состав хлорита своеобразен (табл. 27). Железо в нем преобладает над магнием и марганцем. Поэтому формально минерал должен быть отнесен именно к шамозиту. Однако по пропорции $Fe:Mn:Mg = 40:28:32$ состав данного хлорита находится вблизи точки сочленения полей трех минеральных видов: клинохлора, шамозита и пеннантита. Интересно, что, согласно расчетам кристаллохимической формулы, в хлорите преобладает двухвалентное железо, даже несмотря на присутствие в породе гематита.

Клинохлор изучен более полно (Коробейникова, Брусницын, 2000). Он является одним из самых распространенных второстепенных минералов Южно-Файзулинского месторождения. Здесь выделяются две генерации клинохлора. Клинохлор-I формирует мелкочешуйчатые, радиально-лучистые и параллельно-чешуйчатые агрегаты, выполняющие интерстиции между сферолитами родохрозита, кристаллами пирохсмангита (родонита), а также рассеянные в карнопилитовой и/или кварцевой массе. Размер скоплений клинохлора-I может достигать 5 мм в поперечнике. Клинохлор-II наблюдается в виде крупнопластинчатых (размеры индивидов до 3 мм) обособлений в участках перекристаллизации пород, а кроме того, принимает участие в выполнении секущих породу прожилков.

В образцах клинохлор чаще всего светлый мышино-серый, реже грязно-зеленый. В шлифах обычно бесцветный, иногда бледно-зеленый, погасание прямое, $n_g \approx 1.55$, $n_g - n_p \approx 0.003-0.005$, часто имеет аномальные цвета интерференции в синих или зеленовато-синих тонах.

Химический состав (масс. %) и коэффициенты в кристаллохимических формулах минералов группы хлорита

Компонент	Месторождения								
	Казган-Таш	Южно-Файзулинское							Биккуловское
	1*	2	3	4	5	6	7	8	9*
SiO ₂	25.63	30.17	28.42	31.04	29.62	30.80	32.17	32.17	28.92
Al ₂ O ₃	17.73	19.34	18.92	15.42	18.31	15.19	17.42	13.92	19.72
FeO ^{общ}	20.92	1.08	8.51	13.62	13.51	1.67	3.74	11.59	21.52
MnO ^{общ}	14.41	12.42	8.72	6.08	4.52	17.72	6.75	6.54	1.53
MgO	9.64	26.55	23.66	22.32	22.35	23.27	28.25	23.45	16.50
Сумма	88.33	88.56	88.24	88.51	88.30	88.65	88.33	87.67	88.19
Коэффициенты рассчитаны на 28 зарядов									
Si	2.83	2.94	2.84	3.12	2.96	3.09	3.08	3.24	2.96
Al	1.17	1.06	1.16	0.88	1.04	0.91	0.92	0.76	1.04
Сумма R _{IV}	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
Al	1.14	1.05	1.07	0.95	1.12	0.89	1.05	0.89	1.34
Fe ²⁺	1.93	0.09	0.71	1.15	1.13	0.14	0.30	0.98	1.85
Mn ²⁺	1.35	1.02	0.74	0.52	0.38	1.51	0.55	0.56	0.13
Mg	1.59	3.85	3.53	3.35	3.33	3.48	4.04	3.52	2.52
Сумма R _{VI}	6.01	6.01	6.05	5.97	5.96	6.02	5.94	5.95	5.84

Примечание. Анализы, отмеченные звездочкой, выполнены в лаборатории растровой электронной микроскопии и микроанализа геологического факультета СПбГУ (аналитик А. Р. Нестеров), остальные – в лаборатории растровой электронной микроскопии и микроанализа ЗАО «Механобр-Аналит» (аналитики Ю. Л. Крецер, А. И. Брусницын). *Минералы*: 1 – шамозит; 2–9 – клинохлор. *Разновидности пород*: 1 – карнопилит-гематит-родонитовая (обр. Кз-7); для Южно-Файзулинского месторождения: 2–5 – клинохлор основной массы породы: 2 – родохрозит-тефроит-риббит-гаусманнитовая (обр. Фз-14-97), 3 – родохрозит-пироксмангитовая (обр. Фз-9-97), 4 и 5 – пироксмангит-карнопилит-кварцевая (обр. Фз-85-01); 6–8 – клинохлор из прожилков в породах: 6 и 7 – карнопилит-риббит-родохрозит-тефроитовой (6 – обр. Фз-61-00, 7 – обр. Фз-81-01), 8 – родохрозит-пироксмангит-кварцевая (обр. Фз-69-00); 9 – вулканомиктовый песчаник, вмещающий рудоносную пачку (обр. Бк-110).

Типичные химические анализы южнофайзулинского хлорита приведены в табл. 27. Результаты расчетов кристаллохимических формул хорошо согласуются со стехиометрией хлорита и предполагают присутствие в минерале только Fe²⁺ и Mn²⁺. По современной номенклатуре химический состав изученных хлоритов отвечает марганцевому клинохлору (Bailey, 1980; Struz, Nickel, 2001). Этому же минеральному виду соответствует большинство анализов и по устаревшей, но все еще широко используемой классификации М. Хейя (Heу, 1954; Минералы, 1992). Лишь анализ 8 по М. Хейю соответствует марганцевому пеннину. Состав клинохлора из различных ассоциаций неодинаков (рис. 40). Но при этом в одних и тех же агрегатах составы клинохлора разных генераций практически идентичны. Иными словами, состав хлорита изначально определяется составом «материнских» пород и в дальнейшем практически не изменяется в процессе собирательной перекристаллизации минералов.

Диагностика и шамозита, и клинохлора подтверждена методом рентгенофазового анализа. Все дифрактограммы по положению пиков и их интенсивностям близки к справочным данным для безмарганцевого клинохлора модификации 1M (JCPD 7-165, 12-242, 29-701). Главные линии рентгенограмм южнофайзулинского клинохлора (обр. Фз-81-01, анализ 7 в табл. 27) $d(\text{Å})/I$ следующие: 14.29/40, 7.11/75, 4.738/60, 3.550/100, 2.840/55, 2.585/20, 2.542/30, 2.445/22, 2.387/22, 2.262/15, 2.001/30, 1.564/15, 1.540/25. Параметры элементарной ячейки равны: $a = 5.349(1) \text{ Å}$, $b = 9.244(2) \text{ Å}$, $c = 14.312(1) \text{ Å}$, $\beta = 97.11(2)^\circ$.

МИНЕРАЛЫ ГРУППЫ СЛЮД. Для рудовмещающих метавулканитов характерен мусковит, присутствующий в них как второстепенный, а местами (например, Биккуловское и Южно-Файзулинское месторождения) и как один из главных компонентов. В самих же рудных залежах слюды являются лишь редкими акцессорными минералами. Среди них наиболее интересны алюмосиладонит и широколит.

Алюмосиладонит установлен при электронно-микроскопическом изучении кальцит-родонит-кварцевой породы (обр. КТ-1-7) месторождения Кызыл-Таш. Первоначально минерал определен как бариево-марганцевый мусковит (Старикова и др., 2004). Позднее диагностика слюды была уточнена.

Минерал образует очень мелкие чешуйки, тесно срастающиеся с парсеттенисом, что чрезвычайно затрудняет изучение его индивидуальных характеристик. Микронзондовый анализ слюды своеобразен (в масс. %): SiO₂ – 56.29, Al₂O₃ – 16.58, FeO^{общ} – 0.63, MnO^{общ} – 6.93, BaO – 5.82, K₂O – 9.88, сумма – 96.13. Кристаллохимическая формула слюды рассчитывалась на 22 заряда исходя из предположения об отсутствии в составе минерала лития и преобладании двухвалентных форм железа и марганца: $(K_{0.88}Ba_{0.16})_{1.04}(Al_{1.32}Mn^{2+}_{0.41}Fe^{2+}_{0.04})_{1.77}[(Si_{3.95}Al_{0.05})_{4.00}O_{10}](OH)_2$.

Для слюды выполняются условия $R_{VI} < 2.5$, $Al_{VI}/(Al_{VI} + Fe^{3+}_{VI}) > 0.5$, $R^{3+}_{VI}/(R^{2+}_{VI} + R^{3+}_{VI}) \geq 0.25$ и $(R^{+} + R^{2+})_{VIII} > 0.85$. Согласно принятой КНМНМ ММА номенклатуре (Rieder e. a., 1998) данный минерал является диоктаэдрической слюдой – барий-марганцевым алюмоселадонитом.

Флогонит (?) предварительно диагностирован методом рентгенофазового анализа в составе обогащенных парсеттенситом родохрозит-пирксмангитовых пород (обр. Фз-21б-98) Южно-Файзулинского месторождения.

Широцулит – триоктаэдрическая марганцевая слюда с теоретической формулой $KMn^{2+}_3[(Si_3Al)O_{10}](OH)_2$. Минерал открыт недавно в Японии в слабометаморфизованных марганцевых породах месторождения Тагучи (Taguchi), где он ассоциирует с тефроитом, бементитом, родохрозитом, гаусманнитом, некоторыми другими силикатами и оксидами марганца (Ishida e. a., 2004). Практически одновременно широцулит был обнаружен нами на трех марганцевых месторождениях Южного Урала – Биккуловском, Казган-Таш и Кусимовском (Брусницын, Нестеров, 2006).

Широцулит – аксессуарный компонент уральских марганцевых пород. На месторождениях Казган-Таш и Кусимовском обнаружены лишь единичные зерна этого минерала. Но на Биккуловском месторождении широцулит распространен значительно шире. Здесь он постоянно встречается в составе марганцевых пород, обогащенных вулканогенными частицами в ассоциации с пумпеллиитом-Мп, марганцевым эпидотом, андрадитом, йогансенитом, парсеттенситом, кварцем, гематитом и другими минералами.

Биккуловский широцулит представлен мелкими (до 0.2 мм по удлинению) пластинчатыми индивидами, которые всегда образуют очень тесные сростки с парсеттенситом. Вместе эти минералы формируют радиально-лучистые, сноповидные спутанно- или параллельно-волокнистые агрегаты, размером до 2 мм в поперечнике. Кроме того, нередко широцулит-парсеттенситовые сростки вместе с пумпеллиитом, эпидотом и кварцем выполняют псевдоморфозы по идиоморфным вкрапленникам пироксена (?). Общее количество парсеттенсита в биккуловских породах составляет 2–3 об. %, согласно результатам микрозондовых исследований, примерно каждое десятое зерно этого минерала содержит включения широцулита.

Низкие содержания, мелкие размеры зерен и постоянные их срастания с количественно преобладающим в породе парсеттенситом не позволяют точно изучить физические свойства уральского широцулита. Нам не удалось также провести и полноценного рентгенографического исследования широцулита. Вместе с тем на полученных порошкограммах фиксируется наиболее интенсивный для минералов группы слюд дифракционный максимум с межплоскостным расстоянием $d \approx 10 \text{ \AA}$. В совокупности с характером морфологии и химического состава этот факт позволяет утверждать, что обнаруженный в марганцевых породах Южного Урала силикат является марганцевой слюдой.

Результаты микрозондовых анализов широцулита представлены в табл. 28. В ней же для сравнения приведены анализы этого минерала из места его первой находки, а также еще одной Fe–Mn–Mg-слюды – монторита.

Все полученные анализы хорошо пересчитываются на кристаллохимическую формулу слюды по стандартной методике на 22 заряда, железо и марганец принимались как двухвалентные. Как показали результаты расчетов, в уральских слюдах кремний занимает около 90% тетраэдрических позиций Т, практически весь алюминий также находится в четверной координации, а октаэдрическая позиция М занята преимущественно марганцем (в среднем на 85%). Исключение составляет лишь слюда из месторождения Казган-Таш, в формуле которой алюминий присутствует и в четверной, и в шестерной координациях, а железо занимает треть позиции М (анализ 8 в табл. 28). Во всех случаях общее число катионов в позиции М составляет от 2.54 до 2.81 к.ф. (в среднем 2.7 к.ф.). В идеализированном виде средний состав изученного минерала соответствует следующей формуле: $KMn_{2.7}[(Si_{3.6}Al_{0.4})O_{10}](OH)_2$.

Согласно правилам современной номенклатуры (Никель, Грайс, 1999; Rieder e. a., 1998), такой минерал является триоктаэдрической марганцевой слюдой, т. е. недавно открытым и утвержденным КНМНМ ММА – широцулитом.

Вместе с тем, как хорошо видно из табл. 28, состав уральского широцулита по содержанию многих компонентов существенно отличается от широцулита из Японии, который пока принимается как эталон данного минерального вида. Прежде всего в слюде Биккуловского и Кусимовского месторождений концентрации магния и алюминия почти в 5 раз ниже, а марганца и кремния примерно в 1.5 раза выше, чем в широцулите месторождения Тагучи. Идеальная формула последнего может быть представлена в таком виде: $K(Mn_{1.5}Mg_{1.0}Al_{0.5})_3[(Si_{2.5}Al_{1.5})O_{10}](OH)_2$.

Из сказанного следует вывод: установленная на Южном Урале слюда по своему химическому составу значительно ближе к соединению $KMn_3[(Si_3Al)O_{10}](OH)_2$, чем минерал, найденный ранее в Японии.

Важно отметить также следующее. Широцулит месторождения Тагучи характеризуется высо-

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

Компонент	Месторождения									
	Тагучи	Кусимовское	Биккуловское					Казган-Таш	Мон-Дор	Ганы
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10***
SiO ₂	31.40	44.25	43.54	42.55	42.92	44.09	44.26	45.28	47.31	47.35
TiO ₂	0.71	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.44	0.00
Al ₂ O ₃	18.45	4.25	4.43	4.23	4.28	4.13	4.64	4.43	4.96	4.98
FeO ^{общ}	2.90	0.22	1.70	2.75	2.33	2.64	2.00	11.12	17.13	15.18
MnO ^{общ}	22.38	36.38	33.94	34.13	32.78	33.66	32.81	21.43	9.89	7.98
MgO	7.83	0.85	1.61	1.18	1.64	1.69	1.51	1.29	4.30	5.54
CaO	0.00	0.57	0.41	0.42	0.18	0.40	0.79	0.17	0.00	0.04
BaO	2.77	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Na ₂ O	0.00	0.00	0.57	0.15	0.16	0.51	0.79	0.34	1.02	0.00
K ₂ O	8.75	8.74	8.25	7.69	9.37	8.44	8.40	9.74	8.89	9.21
Сумма	95.19*	96.53	94.46	94.10	94.06	95.59	96.20	93.80	95.94**	90.28
Коэффициенты рассчитаны на 22 заряда										
Si	2.54	3.62	3.58	3.57	3.58	3.59	3.60	3.70	3.64	3.80
Al	1.46	0.38	0.42	0.42	0.42	0.40	0.40	0.30	0.36	0.20
Сумма Т	4.00	4.00	4.00	3.99	4.00	3.99	4.00	4.00	4.00	4.00
Ti	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.14	0.00
Al	0.29	0.03	0.01	0.00	0.00	0.00	0.04	0.13	0.09	0.27
Fe ²⁺	0.20	0.02	0.12	0.19	0.16	0.18	0.14	0.76	1.10	1.02
Mn ²⁺	1.53	2.51	2.36	2.43	2.32	2.32	2.26	1.49	0.65	0.54
Mg	0.94	0.10	0.20	0.15	0.20	0.21	0.18	0.16	0.49	0.66
Сумма М	3.00	2.69	2.69	2.81	2.68	2.71	2.62	2.54	2.47	2.49
Ca	0.00	0.05	0.04	0.04	0.02	0.03	0.07	0.01	0.00	0.00
Ba	0.09	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Na	0.00	0.00	0.09	0.02	0.03	0.08	0.12	0.05	0.15	0.00
K	0.90	0.91	0.87	0.82	1.00	0.88	0.86	1.02	0.87	0.94
Сумма I	0.99	0.96	1.00	0.88	1.05	0.99	1.05	1.08	1.02	0.94

Примечания. Источники информации: 1 – месторождение Тагучи, Япония (Ishida e. a., 2004), * – в анализе приводятся также содержания фтора 0.11 масс. % F; 2–8 – месторождения Южного Урала, Россия (наши данные), анализы выполнены в лаборатории растровой электронной микроскопии и микроанализа геологического факультета СПбГУ на растровом электронном микроскопе SEM-501B (Philips), снабженном спектрометром EDAX-9100 (Mickrospec) (аналитик А. Р. Нестеров); 9 – вулкан Мон-Дор, Франция (Robert, Maury, 1979), ** – в анализе приводятся также содержания фтора 4.40 масс. % F; 10 – месторождения Биримской системы, Гана (Melcher, 1995), *** – в оригинальной статье минерал назван «манганофиллитом» (марганцевым биотитом). *Разновидности пород* на месторождениях Южного Урала: 2 – браунит-родонитовая порода (обр. Ку-1); 3 и 4 – парцеттсит-гематит-кварц-андрадитовые породы (3 – обр. Бк-33, 4 – обр. Бк-34); 5–7 – марганцевистые туффиты или парцеттсит-пупеллиит-эпидотовые породы (5 – обр. Бк-39, 6 – обр. Бк-100, 7 – обр. Бк-101); 8 – гематит-родонитовая порода (обр. Кз-3).

кими содержаниями магния, поэтому его можно трактовать как марганцевый аналог флогопита. Обогащенные марганцем флогопиты широко распространены в природе. Для них, так же как и для широкоцулита, типичны высокие концентрации бария, вплоть до образования при температуре 600 °С непрерывного изоморфного ряда марганцевый флогопит–марганцевый киноситалит Ba(Mg,Mn)₃[(Si₂Al₂)O₁₀](OH)₂ (Dasgupta e. a., 1989a). Однако, в отличие от многочисленных предыдущих находок Ba–Mn–Mg-слюд, в минерале из Японии марганец преобладает над магнием, и, согласно «правилу 50%», он справедливо отнесен к самостоятельному минеральному виду.

Соотношения катионов в уральском широкоцулите иные. С одной стороны, его можно воспринимать как минерал, близкий к конечному марганцевому члену изоморфного ряда флогопит–широкоцулит. При этом дефицит октаэдрических катионов при избытке атомов кремния можно объяснить проявлением широко развитых в слоистых силикатах изоморфных замещений по схеме $R^{2+}_{VI} + 2Al^{3+}_{IV} \leftrightarrow \square_{VI} + 2Si^{4+}_{IV}$. С другой стороны, по содержанию многих элементов изученный нами минерал похож на другую слюду – монтдорит – с идеальной формулой $K(Fe^{2+}_{1.5}Mn^{2+}_{0.5}Mg_{0.5})_{2.5}[Si_4O_{10}]F_2$ (Robert, Maury, 1979; Rieder e. a., 1998). Химические составы монтдорита также приведены в табл. 28 (анализы 9 и 10). При сравнении их с составом уральской слюды хорошо видно, что эти минералы различаются только по содержанию железа и марганца: в монтдорите доминирует железо, в изученном нами силикате – марганец. Другими словами, слюду из месторождений Южного Урала, с этой точки зрения, можно было бы считать марганцевым аналогом монтдорита, т. е. по существу новым минералом с идеальной формулой $KMn_{2.5}[Si_4O_{10}](OH)_2$. К сожалению, из-за характера агрегатов и размера зерен мы не можем исследовать обнаруженный минерал с полнотой, необходимой для обсуждения возможности его толкования как нового минерального вида среди группы слюд.

Таким образом, сопоставление химических составов марганцевых слюд из месторождений Японии и Южного Урала показывает, что их идеальная формула может быть представлена в таких вариантах:

- 1) $\text{KMn}_3[(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ (Ishida e. a., 2004);
- 2) $\text{KMn}_{2.5}[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ (наши данные).

Полученные нами результаты интересны и в кристаллохимическом аспекте. К. Ишида с соавторами (Ishida e. a., 2004) предполагали, что конечный марганцевый член изоморфного ряда флогопит–широцулит в природе будет нестабильным из-за большой несоразмерности октаэдрического слоя, полностью заполненного крупными катионами двухвалентного марганца, и кремнекислородными сетками. Для широцулита месторождения Тагучи эта несоразмерность не так велика, поскольку число катионов Mn^{2+} существенно меньше трех, а величина части тетраэдров увеличена за счет замещения в них катионов кремния катионами алюминия (в эмпирической формуле коэффициенты для $\text{Al}_{\text{IV}} > 1$, $\text{Si} < 3$). Последний элемент присутствует и в составе октаэдрических позиций, что также отчасти компенсирует несоответствие размеров слоев кристаллической решетки. На примере широцулита из месторождений Южного Урала можно предположить, что несоразмерность (MnO_6)- и (Si_2O_5)-слоев в структуре слюды может быть компенсирована и другим способом: путем неполного заполнения октаэдрического слоя катионами Mn^{2+} .

Парсеттенсит – гидратированный слоистый силикат марганца. В настоящее время для него предложено четыре варианта кристаллохимической формулы:

- 1) $\text{K}(\text{Mn}, \text{Mg}, \text{Al})_7[(\text{Si}_8\text{O}_{20})(\text{OH})_8] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Jakob, 1923; Флейшер, 1990; Кривовичев, 2008);
- 2) $(\text{K}, \text{Na}, \text{Ca})_2(\text{Mn}, \text{Mg}, \text{Fe})_{49}[(\text{Si}, \text{Al})_{72}\text{O}_{168}(\text{OH})_{42}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Ozawa e. a., 1986);
- 3) $(\text{K}, \text{Na}, \text{Ca})_{7.5}(\text{Mn}, \text{Mg}, \text{Fe})_{49}[(\text{Si}_{64.5}\text{Al}_{7.5})_{72}\text{O}_{168}(\text{OH})_{50}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Eggleton, Guggenheim, 1994);
- 4) $\text{KMn}_7[(\text{Si}_9\text{Al})_{10}\text{O}_{24}(\text{OH})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Брусницын и др., 1999).

Первый из них выведен по результатам химических анализов и основан на предположении о том, что парсеттенсит имеет структуру типа слюды с обычным для нее отношением $\text{Si} : \text{O} = 2.5$. Вторым и третьим варианты, различающиеся лишь количествами щелочных катионов и (OH)-групп, более точно учитывают результаты расшифровки кристаллической структуры минерала (Ozawa e. a., 1986; Guggenheim, Eggleton, 1988; Eggleton, Guggenheim, 1994). Согласно этим исследованиям, парсеттенсит является модулированным слоистым силикатом 2:1, элементарный пакет парсеттенсита содержит 49 $[\text{Mn}(\text{O}, \text{OH})_6]$ -октаэдров, соединяющих двухэтажные сетки кремнекислородных тетраэдров с радикалом $[(\text{Si}, \text{Al})_{72}\text{O}_{168}]$. Последняя формула представляет собой упрощенную (менее громоздкую, но не очень точно соответствующую кристаллической структуре) версию формул Т. Озавы, С. Гуггенгейма и Р. Эглетона.

На марганцевых месторождениях Южного Урала парсеттенсит относится к числу наиболее распространенных второстепенных минералов (Брусницын и др., 1999; Старикова и др., 2004; Брусницын, 2006, 2009). Чаще всего он образуется в обогащенных кремнием оксидно-карбонатно-силикатных породах в ассоциации с родонитом, андрадитом, кариопилитом, кальцитом, кварцем и др. Реже парсеттенсит встречается в оксидно-силикатных породах совместно с браунитом, родонитом, гематитом и др.

В основной массе породы парсеттенсит образует сноповидные, радиально-лучистые, сферолитовые, звездчатые (до 2 мм в поперечнике) и незакономерные сростки тонкопластинчатых слюдоподобных кристаллов, а также микрзернистые спутанно-волоконистые агрегаты (фото 7, а–з). Обычно количество парсеттенсита составляет не более 1–3 об. %, но местами (например, на Южно-Файзулинском месторождении) его содержание достигает уровня породообразующих фаз (до 5–8 об. %). Кроме того, пластинки позднего парсеттенсита и их сростки встречаются в составе секущих породу прожилков.

В образцах парсеттенсит имеет коричневую окраску, в сколах просвечивает. На воздухе (даже в кабинетных условиях) неустойчив, в течение нескольких месяцев чернеет и становится непрозрачным. В шлифах минерал светло-коричневый с отчетливым плеохроизмом: N_g – коричневый, N_p – бледно-желтый, почти бесцветный; хорошо проявлена слюдоподобная спайность в одном направлении; погасание прямое. Оптические свойства парсеттенсита месторождения Кызыл-Таш (обр. КТ-1-7) следующие: $n_g \approx n_m = 1.576(3)$, $n_p = 1.546(3)$, $n_g - n_p = 0.030(6)$, $-2V = 12-15^\circ$.

Согласно исследованиям Н. В. Чуканова (Брусницын и др., 1999), ИК-спектр парсеттенсита (рис. 41) характеризуется наличием широких и пологих полос в интервале $3000-4000 \text{ см}^{-1}$ и полосы с частотой около 1620 см^{-1} , отражающих присутствие в минерале молекул H_2O и OH-групп, а также нескольких хорошо выраженных максимумов в диапазоне $2000-400 \text{ см}^{-1}$, появление которых обусловлено валентными и деформационными колебаниями Si–O- и Si–O–Si-связей. Пики с частотами 3610 и 3620 см^{-1} соответствуют связям Mn–OH[–], с частотами 3275 и 3120 см^{-1} – вероятно, Si–OH[–]-связям,

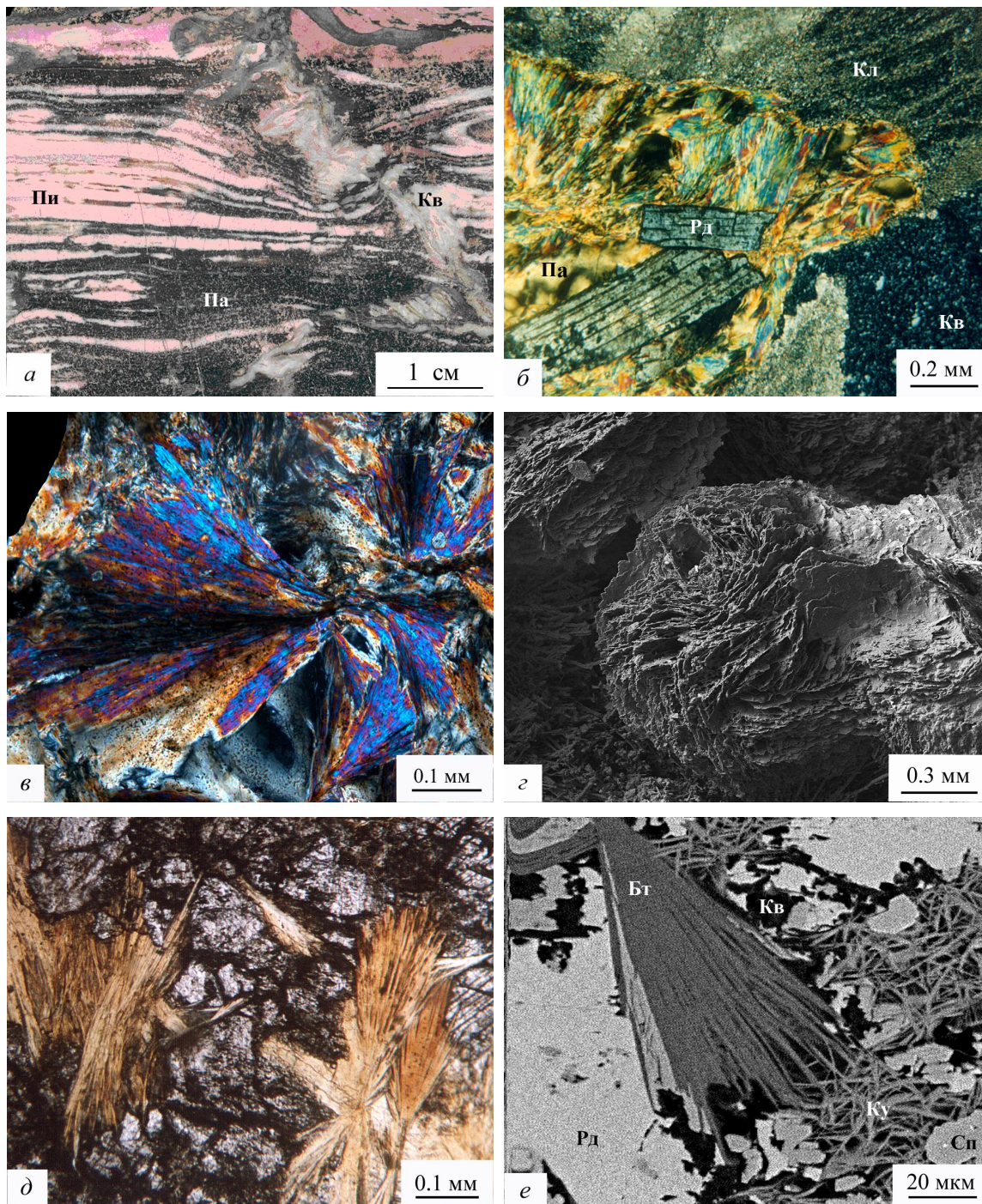


Фото 7. Минералы марганцевых пород

a – слои парсеттенита в кварц-пироксмангитовой породе; *б* – обрастание сноповидными агрегатами парсеттенита таблитчатых кристаллов родонита; *в* – сноповидный агрегат парсеттенита; *г* – сферолит парсеттенита в полости парсеттенсит-пумпеллит-эпидотовой породы; *д* – сноповидные агрегаты баннистерита в родонитовой породе; *е* – веерообразный сросток баннистерита и спутанно-чешуйчатый агрегат кумбсита в родонитовой породе. *Фотографии: а* – образца, *б* и *в* – шлифа в скрещенных николях; *г* и *е* – аншлифа в обратно-рассеянных электронах; *д* – шлифа без анализатора. *Минералы:* Рд – родонит, Пи – пироксмангит, Сп – спессартин, Па – парсеттенсит, Бг – баннистерит, Ку – кумбсит, Кл – кальцит, Кв – кварц. *Месторождения:* *а* – Южно-Файзулинское, *б* – Кызыл-Таш, *в* – Кусимовское, *г* – Биккуловское, *д* и *е* – Кожаевское.

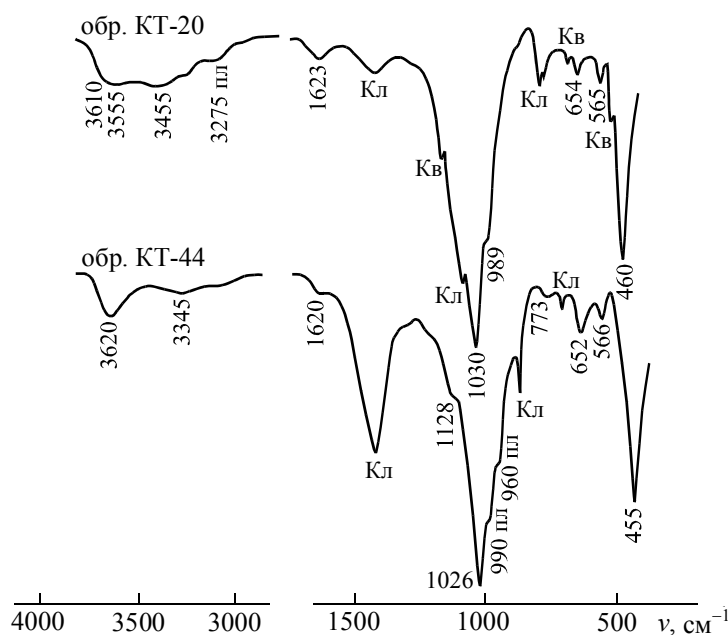


Рис. 41. ИК-спектры парсеттенита из месторождения Кызыл-Таш
Кв и Кл – пики, обусловленные примесью кварца и кальцита соответственно.

Таблица 29

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

Компонент	Месторождения													
	Кызыл-Таш			Казган-Таш	Уразовское	Южно-Файзулинское				Биккуловское		Кусимовское		
	1*	2*	3*	4*	5	6	7	8	9*	10*	11*	12	13	
SiO ₂	42.08	42.96	42.30	43.58	44.65	46.00	44.52	43.74	43.03	41.80	45.73	43.12	46.40	
Al ₂ O ₃	3.85	4.39	3.61	4.91	4.59	4.01	6.03	3.80	4.62	4.14	4.07	3.99	4.23	
FeO ^{общ}	3.29	3.64	3.67	11.12	0.43	3.29	2.64	3.12	2.22	2.42	0.00	0.18	0.30	
MnO ^{общ}	30.60	32.81	32.62	25.42	34.43	30.37	30.47	29.36	31.43	32.57	41.37	38.34	37.14	
MgO	1.93	1.59	1.48	1.20	2.15	2.93	2.33	3.31	2.02	1.58	0.94	0.60	0.99	
CaO	0.39	0.87	0.55	1.18	0.62	0.65	1.46	1.04	0.72	0.20	0.40	1.95	0.67	
BaO	0.93	1.30	1.20	0.00	1.46	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.01	0.94	
Na ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.27	0.00	0.00	0.15	0.19	0.00	0.00	0.00	0.00	
K ₂ O	4.08	0.81	2.57	1.08	0.36	1.64	1.97	2.51	2.88	3.64	0.81	0.92	0.34	
Сумма	87.15	88.37	88.00	88.49	88.95	88.89	89.42	87.02	87.12	87.46	88.69	90.12	91.02	
Коэффициенты рассчитаны на 54 заряда														
Si	9.02	9.00	9.02	9.02	9.14	9.29	8.97	9.12	9.04	9.00	9.35	8.96	9.30	
Al	0.97	1.00	0.91	0.98	0.86	0.71	1.03	0.88	0.96	1.00	0.65	0.98	0.70	
Сумма Т	9.99	10.00	9.93	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	9.94	10.00	
Al	0.00	0.09	0.00	0.22	0.25	0.24	0.40	0.05	0.18	0.05	0.33	0.00	0.30	
Fe ²⁺	0.59	0.64	0.65	1.93	0.07	0.56	0.45	0.54	0.39	0.44	0.00	0.03	0.05	
Mn ²⁺	5.56	5.82	5.89	4.45	5.97	5.20	5.20	5.19	5.59	5.94	6.36	6.75	6.30	
Mg	0.62	0.50	0.47	0.37	0.66	0.88	0.70	1.03	0.63	0.51	0.29	0.19	0.30	
Сумма М	6.77	7.05	7.01	6.97	6.95	6.88	6.75	6.81	6.79	6.94	6.98	6.97	6.95	
Ca	0.09	0.20	0.13	0.26	0.14	0.14	0.32	0.23	0.18	0.05	0.09	0.43	0.14	
Ba	0.08	0.11	0.10	0.00	0.12	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.08	0.07	
Na	0.00	0.00	0.00	0.00	0.11	0.00	0.00	0.06	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	
K	1.12	0.22	0.70	0.29	0.09	0.42	0.51	0.67	0.77	1.00	0.21	0.24	0.09	
Сумма I	1.29	0.53	0.93	0.55	0.46	0.56	0.83	0.96	1.03	1.05	0.30	0.75	0.30	

П р и м е ч а н и е. Анализы, отмеченные звездочкой, выполнены в лаборатории растровой электронной микроскопии и микроанализа геологического факультета СПбГУ (аналитик А. Р. Нестеров), остальные – в лаборатории растровой электронной микроскопии и микроанализа ЗАО «Механобр-Аналит» (аналитики Ю. Л. Крецер, А. И. Брусницын). *Разновидности пород:* 1 и 2 – родонитовая (1 – обр. КТ-1-7, 2 – обр. КТ-41-7); 3 – кариопилитовая (обр. КТ-44); 4 – гематит-родонитовая (обр. Кз-1); 5 – кальцит-кариопилит-родонитовая (обр. Ур-100-98); 6 и 7 – родохрозит-пироксмангитовая (6 – обр. Фз-20-98, 7 – обр. Фз-216-98); 8 – парсеттенит из прожилка в родохрозит-кварцевой породе (обр. Фз-66а-00); 9 и 10 – парсеттенит-пумпеллит-эпидотовая (марганцовистые туффиты) (9 – обр. Бк-38, 10 – обр. Бк-39); 11–13 – браунит-родонитовая (11 – парсеттенит-I, обр. Ку-1, 12 – парсеттенит-II, обр. Ку-6, 13 – парсеттенит-II, обр. Ку-9).

с частотами 3455, 1623 и 3345 и 1620 см^{-1} – вызваны колебаниями молекул H_2O . По конфигурации ИК-спектр южноуральского парсеттенсита близок к спектрам ганофиллита, баннистерита и стильпномелана, от которых он уверенно отличается по положению основных полос в области колебаний Si–O- и Si–O–Si-связей.

Химический состав южноуральского парсеттенсита (табл. 29) довольно типичен для этого минерала из многих других месторождений мира. Соотношения Mn : Si \approx 6 : 9, постоянно фиксируются примеси алюминия (0.93–1.43 к.ф. Al) и магния (0.19–1.03 к.ф. Mg), в переменных количествах отмечается железо (0–1.93 к.ф. Fe^{общ}). Для парсеттенсита очень характерно переменное содержание обменных катионов, прежде всего калия и кальция, а иногда также бария и натрия. Общее содержание этих элементов варьирует от 0.30 до 1.29 к.ф. Такой разброс связан не только с погрешностями в определении щелочей, в первую очередь калия, микронзондовым методом, как это обсуждалось предыдущими исследователями (Sameshima, Kawachi, 1991; Eggleton, Guggenheim, 1994), но, видимо, отражает реально существующие колебания концентраций K, Na, Ca и Ba. Интересно, что в ряде случаев концентрации кальция сопоставимы или даже выше, чем калия.

Дифрактограмма южноуральских образцов по положению основных максимумов близка к литературным данным для парсеттенсита (Guggenheim, Eggleton, 1988; Sameshima, Kawachi, 1991; Eggleton, Guggenheim, 1994; JCPD 25-8, 44-1443). Главные линии рентгенограммы следующие (обр. Фз-20-98, анализ 6 в табл. 29) $d(\text{Å})/I$: 12.5/100, 6.30/17, 4.50/10, 4.16/22, 3.78/10, 3.68/20, 3.12/20, 2.78/30, 2.63/40, 2.41/20 и 2.16/10.

Интересную особенность имеет рентгенограмма парсеттенсита из кальцит-родонит-кварцевой породы месторождения Кызыл-Таш. На ней наиболее интенсивный ($I = 100$) базальный рефлекс с $d_{001} = 12.52 \text{ Å}$ всегда сопровождается достаточно сильным ($I = 56\text{--}80$) рефлексом с $d = 12.08 \text{ Å}$. В наиболее достоверных данных по парсеттенситу имеет место только первый из этих максимумов с $d = 12.62 \text{ Å}$ (Guggenheim, Eggleton, 1988; Eggleton, Guggenheim, 1994) или с $d = 12.56 \text{ Å}$ (Sameshima, Kawachi, 1991). Вместе с тем надо особо подчеркнуть устойчивость появления второго максимума на дифрактограммах различных образцов из кальцит-родонит-кварцевой породы. Близким по положению дифракционным максимумом ($d = 12.0\text{--}12.3 \text{ Å}$) обладают дифрактограммы ряда слоистых силикатов, таких, например, как стильпномелан, ганофиллит и баннистерит. Однако остальные диагностические пики этих минералов на дифрактограммах южноуральского парсеттенсита отсутствуют. Микронзондовые и ИК-спектроскопические исследования также показали гомогенность наших препаратов. Поэтому присутствие примеси других слоистых минералов в изученных препаратах маловероятно. Следует предполагать, что появление второго интенсивного пика обусловлено особенностями кристаллической структуры кызылташского парсеттенсита. Детальнее этот вопрос обсуждался в специальной работе (Брусницын и др., 1999).

Баннистерит (?) – редкий минерал, близкий по составу и структуре к парсеттенситу. В России он впервые был найден на Кургановском месторождении, Средний Урал (Суставов и др., 1997). Проведенные в последнее время исследования дают основание предполагать, что в небольших количествах баннистерит присутствует и в марганцевых породах Южного Урала, в частности на месторождениях Кожаевское, Казган-Таш и Биккуловском.

Наиболее достоверные данные получены для Кожаевского месторождения (Семкова, Брусницын, 2001). Здесь в родонитовых породах обнаружены редкие хорошо образованные пластинки (фото 7, *d, e*), а также веерообразные, радиально-лучистые срастания минерала, оптические свойства которого соответствуют слоистому силикату марганца (Флейшер и др., 1987; Минералы, 1992). Результаты рентгенофазового анализа, выполненного с ничтожно малым количеством вещества, показали наличие у данной фазы очень интенсивного пика с $d \approx 12.4 \text{ Å}$ при отсутствии других отражений. Подобная дифракционная картина свойственна баннистериту и ганофиллиту. Рентгенограммы этих минералов содержат пик с $d(\text{Å})/I \approx 12.3/100$ и по одному отражению $d(\text{Å})/I = 3.44/20$ (у баннистерита), $d(\text{Å})/I = 3.15/25$ (у ганофиллита), интенсивности всех остальных рефлексов на порядок ниже (Smith, Frondel, 1968; Guggenheim, Eggleton, 1988; Matsubara, Kato, 1989). При небольшом объеме пробы или в смеси нескольких минералов слабые пики баннистерита или ганофиллита могут не проявиться или накладываться на отражения других фаз. Именно с такой ситуацией мы столкнулись на Кожаевском месторождении. Вместе с тем другая возможность, т. е. присутствие в кожаевских препаратах не баннистерита или ганофиллита, а какого-либо третьего минерала, маловероятна. Дифрактограммы остальных 12 Å-силикатов марганца обладают большим набором интенсивных отражений, что позволяет диагностировать их достаточно уверенно.

Химический состав кожаевского минерала соответствует баннистериту, ганофиллит отличается более высокими содержаниями марганца, но более низкими кремния (Минералы, 1992). Характерно постоянное присутствие в южноуральских анализах примеси бария (порядка 1 масс. %

BaO). Ранее бариевый баннистерит был установлен на месторождении Като в Японии (Matsubara, Kato, 1989). Содержания компонентов в баннистерите Кожаевского месторождения следующие (в масс. %): SiO₂ – 47.93, Al₂O₃ – 4.91, FeO^{общ} – 2.90, MnO^{общ} – 24.92, MgO – 7.88, CaO – 0.41, BaO – 1.18, сумма – 90.15. Кристаллохимическая формула, рассчитанная на 84 заряда, имеет вид (Ba_{0.14}Ca_{0.13})_{0.27}(Mn_{6.30}Mg_{3.50}Fe_{0.72})_{10.52}[(Si_{14.30}Al_{1.73})_{16.03}O₃₈](OH)₈ · nH₂O.

Таким образом, по совокупности полученных данных кожаевский минерал следует предварительно определить как баннистерит.

Кумбсит – чрезвычайно редкий силикат марганца слоистой структуры, относящийся к группе зусманита (Минералы, 1996). До самого последнего времени единственным местом находки этого минерала являлось месторождение Уотсон Бич (Новая Зеландия), где он обнаружен в составе слабо-метаморфизованных марганцевых пород в ассоциации с родонитом, кварцем, спессартином, парсеттенситом, кариопилитом, родохрозитом, кутнагоритом, кальцитом и апатитом (Sameshima, Kawachi, 1991). Недавно кумбсит установлен Т. А. Семковой на Кожаевском месторождении (Семкова и др., 2002). Позднее этот минерал диагностирован в марганцевых породах Пай-Хоя (Старикова, 2011).

В кожаевских породах кумбсит является акцессорным минералом. Он образует относительно большие (до 8 см в поперечнике) обособления неправильной формы, изредка встречающиеся среди основной массы родонитовой массы. В шлифах хорошо видно, что кумбситовые скопления сложены микроскопическими пластинчатыми индивидами размером до 60 мкм по удлинению, которые формируют спутанно-чешуйчатые агрегаты, напоминающие по своей структуре «карточный домик» (фото 7, e). Подобная морфология позволяет легко отличать кумбсит от широко распространенных в южноуральских марганцевых породах спутанно-волокнистых, войлокоподобных агрегатов кариопилита и парсеттенсита. В кумбситовой матрице неравномерно рассеяны идиоморфные кристаллы спессартина, пластинки пиррофанита и баннистерита, а также неправильной формы зерна родонита и родохрозита.

В образцах кумбсит обладает светло-желтой окраской с незначительным зеленоватым оттенком. По цвету он напоминает некоторые разновидности марганцевого андрадита, от которого без труда отличается по твердости: по сравнению с гранатом кумбсит очень легко царапается стальной иглой.

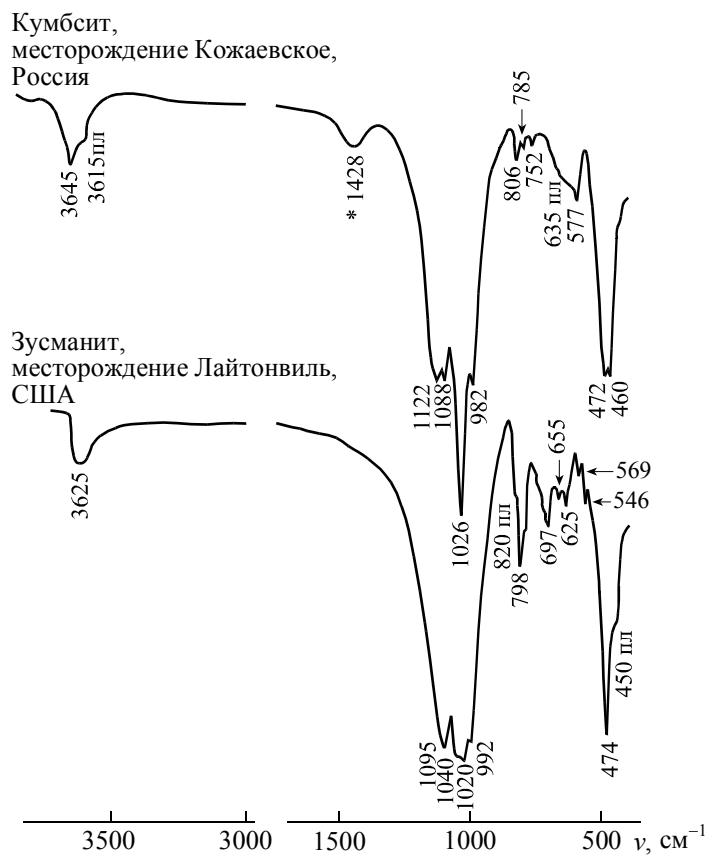


Рис. 42. ИК-спектры кумбсита и зусманита

В шлифах уральский кумбсит бесцветен, плеохроизм не наблюдался, погасание прямое, $n_g = 1.62$, $n_g - n_p \approx 0.023-0.025$. В целом оптические константы кожаевского кумбсита близки к данным для этого минерала из места его первой находки. Незначительные различия проявляются в том, что новозеландский кумбсит в образцах имеет коричневую окраску, а в шлифах у него отмечается слабый плеохроизм в коричневато-желтых тонах (Sameshima, Kawachi, 1991).

ИК-спектр кожаевского кумбсита приведен на рис. 42. Он не содержит полос, отражающих наличие в минерале молекулярной воды (в областях $3300-3500$, $1600-1670$ см^{-1}), но имеет четко выраженные пики с частотами 3645 и 3615 см^{-1} , обусловленные присутствием в минерале свободных (не образующих водородных связей) ОН-групп двух типов. В диапазоне $500-1500$ см^{-1} спектр кумбсита представляет собой серию линий, которые интерпретируются следующим образом: полосы 1088 и 1122 см^{-1} обусловлены валентными колебаниями мостиков Si–O–Si, полосы 982 и 1026 см^{-1} – валентными колебаниями Si–O-связей, линии 577 и 806 см^{-1} – деформационными колебаниями O–Si–O-связей, полосы 460 и 472 см^{-1} – деформационными колебаниями Si–O–Si-связей и валентными колебаниями Mn–O-связей. По конфигурации ИК-спектра кумбсит индивидуален и существенно отличается от других слоистых силикатов, в том числе и от зусманита.

Химический состав кумбсита из Кожаевского месторождения, а также из места его первой находки приведен в табл. 30. Все анализы хорошо рассчитываются на типовую кристаллохимическую формулу кумбсита. По сравнению с минералом из Новой Зеландии уральский кумбсит характеризуется более низкими содержаниями железа и марганца, но большими кремния и магния. Отметим также, что по концентрации алюминия минералы обоих месторождений близки друг к другу. Однако повышенные содержания кремния в кожаевском кумбсите приводят к тому, что при расчете кристаллохимической формулы часть алюминия (в среднем 0.36 к.ф.) приходится переносить из тетраэдрической позиции в октаэдрическую. В формуле кумбсита из Уотсон Бич всему количеству алюминия приписывается тетраэдрическая координация.

Таблица 30
Химический состав (масс.%) и коэффициенты в кристаллохимических формулах кумбсита

Компонент	Месторождение						
	Уотсон Бич	Кожаевское					
	1	2	3	4	5	6	7
SiO ₂	45.18	49.58	47.44	46.70	48.01	48.60	46.98
TiO ₂	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al ₂ O ₃	3.59	3.44	5.36	3.99	3.25	2.77	3.73
FeO ^{общ}	3.28	2.10	2.08	2.06	2.19	2.32	2.43
MnO ^{общ}	38.19	33.37	33.26	35.15	34.81	34.78	35.45
MgO	1.08	3.13	3.36	3.54	3.16	2.92	2.70
CaO	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Na ₂ O	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
K ₂ O	2.19	2.23	2.14	2.31	2.36	2.55	2.54
Сумма	93.63	93.85	93.64	93.75	93.79	93.95	93.82
Коэффициенты рассчитаны на 98 зарядов							
Si	16.41	17.19	16.53	16.50	16.89	17.07	16.65
Al	1.54	0.81	1.47	1.50	1.11	0.93	1.35
Сумма	17.95	18.00	18.00	18.00	18.00	18.00	18.00
Al	0.00	0.60	0.73	0.16	0.24	0.22	0.21
Fe	1.00	0.61	0.61	0.61	0.65	0.68	0.72
Mn	11.75	9.80	9.81	10.52	10.37	10.35	10.64
Mg	0.58	1.62	1.74	1.86	1.66	1.53	1.43
Сумма	13.33	12.63	12.89	13.15	12.92	12.78	13.00
Ca	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Na	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
K	1.01	0.99	0.95	1.04	1.06	1.14	1.15
Сумма	1.08	0.99	0.95	1.04	1.06	1.14	1.15

Примечание. 1 – месторождение Уотсон Бич, Новая Зеландия (Sameshima, Kawachi, 1991); 2–7 – Кожаевское месторождение, родонитовые породы, наши данные. Анализы выполнены в лаборатории электронной микроскопии и микроанализа ЗАО «Механобр-Аналит» на растровом электронном микроскопе «Самскап-4DV» (Великобритания), снабженном спектрометром «Link-10000» (Великобритания); аналитики Ю. Л. Крецер, Т. А. Семкова, А. И. Брусницын.

Дифрактограмма кожевского кумбита по положению максимумов и их интенсивностям близка к эталонным данным для этого минерала и его железистого эквивалента зусманита (Sameshima, Kawachi, 1991; Guggenheim, Eggleton, 1988). Диагностические линии $d(\text{Å})/I$ таковы (обр. Кж-301): 9.72/100, 4.85/45, 3.72/15, 3.24/50, 2.84/10, 2.79/60, 2.55/85, 2.43/15, 2.34/15, 2.24/50, 2.03/10, 1.94/15, 1.68/20, 1.64/20, 1.62/20 и 1.56/15. Параметры элементарной ячейки равны (Å): $a = 11.815(2)$, $c = 29.146(9)$.

Неонокит – рентгеноаморфный силикат марганца с приблизительной формулой $\text{Mn}(\text{SiO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Clark e. a., 1978). Изучение неокита методом просвечивающей электронной микроскопии выявило присутствие в его строении разориентированных пакетов слоистой структуры (Eggleton e. a., 1983). Этот вывод подтверждается методом ИК-спектроскопии. Для ИК-спектра неокита (рис. 43) характерно несколько полос поглощения различной интенсивности. Положение основной, наиболее интенсивной, полосы поглощения $1015\text{--}1017\text{ см}^{-1}$ (Si–O-валентные колебания) соответствует стехиометрии анионного радикала листовых силикатов (Si_2O_5) (Чуканов, 1995). Полосы с частотами около $1633\text{--}1640$ и $3420\text{--}3450\text{ см}^{-1}$ свидетельствуют о вхождении в неокит слабосвязанной или цеолитной воды, а с частотами $3640\text{--}3650$ и 3250 см^{-1} – OH-групп. Очень близкие ИК-спектры имеют триоктаэдрические слоистые минералы: стилипномелан, смектиты (сапонит, сауконит), шамозит и особенно кариопилит. Большое сходство ИК-спектров неокита и филлосиликатов отмечалось и предыдущими исследователями.

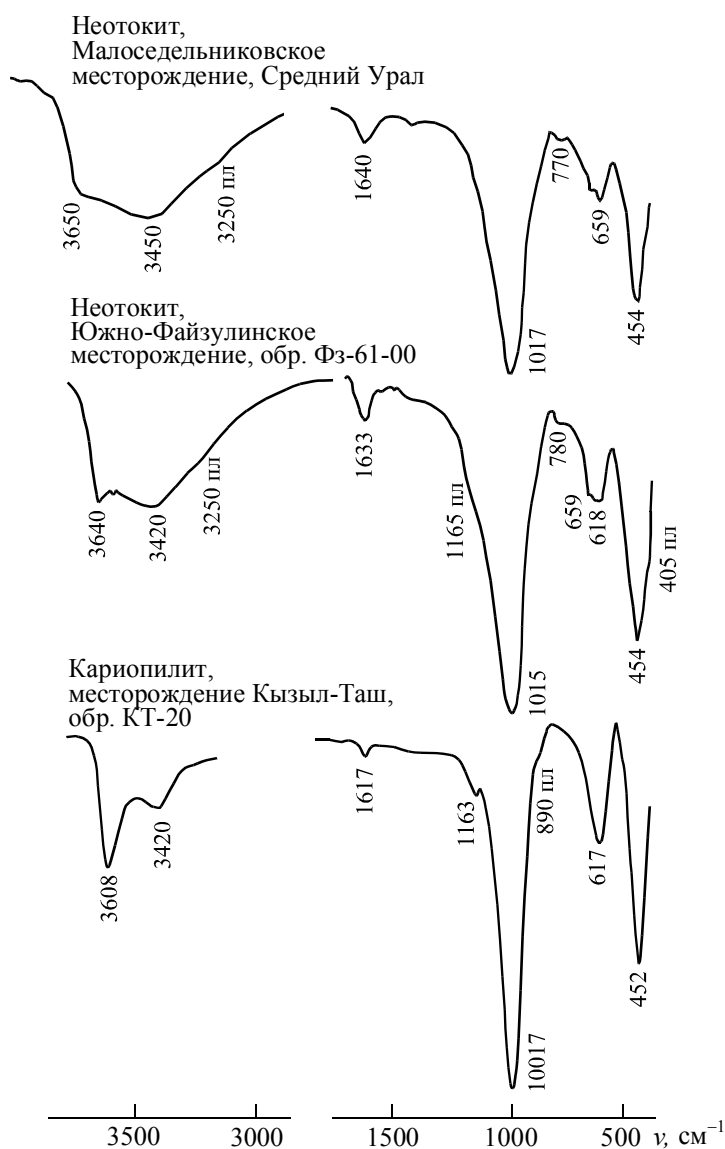


Рис. 43. ИК-спектры неокита и кариопилита

Неонокит типичен для марганцевых руд разного происхождения. На Южном Урале установлены три генетические группы ассоциаций этого минерала. Все они связаны с оксидно-карбонатно-силикатными породами.

Наиболее ранний, предположительно диагенетический, неонокит изредка присутствует внутри кариопилитовых прослоев и линз. Минерал наблюдается в виде изометричных или неправильных по форме реликтовых включений, интенсивно замещаемых спутанно-волоконистым агрегатом кариопилита и сферолитами родохрозита. В большинстве случаев размеры неонокитовых участков не превышают 0.2 мм в диаметре, и они заметны только в шлифах. Но на Южно-Файзулинском месторождении обнаружены фрагменты раннего неонокита до 2 см в поперечнике. Интересно, что ИК-спектр реликтового неонокита имеет промежуточную конфигурацию между спектрами «типичного» неонокита и развивающегося по нему кариопилита.

Вторая генерация неонокита принимает участие в строении поздних, секущих породы прожилков и «гнезд» перекристаллизации. Здесь неонокит-II является самым поздним минералом, заполняющим в осевых частях жилков (и гнезд) пространство между идиоморфными кристаллами родонита, пироксмангита, манганаксинита, родохрозита, кальцита и кварца. Морфология минерала в данном случае – это «негативный слепок» окружающих его минералов, она полностью определяется их геометрией. Размер неонокитовых ядер – от 1 до 3 мм в поперечнике. Лучшие образцы жильного неонокита найдены на месторождениях Кызыл-Таш и Кожаевское.

Наконец, на Кожаевском месторождении неонокит встречается в составе гипергенных пород. В них он интенсивно замещается гидроксидами марганца, которые при этом формируют псевдоморфозы стекловатого облика, иногда содержащие реликты силикатного протолита. Взаимоотношения между минералами в окисленных породах не позволяют однозначно определить процесс и время появления неонокита. Либо он относится к самым ранним гипергенным фазам, образующимся в ходе гидратации родонита и затем, в свою очередь, разлагающимся на гидроксиды. Либо гидроксиды развиваются по уже существовавшему прожилковому (гидротермальному, но не гипергенному) неонокиту. Второй вариант кажется предпочтительнее. В его пользу свидетельствует наличие на месторождении жильного неонокита, развивающегося вне связи с гипергенной минерализацией.

В образцах неонокит легко узнается по характерному стекловатому облику: окраска темная красновато-коричневая, в неокисленных образцах просвечивает, блеск жирный, мягкий, хрупкий, излом раковистый. В шлифах неонокит светло-коричневый, изотропный, $n = 1.520$. Минерал надежно диагностируется методом ИК-спектроскопии.

Химический состав (в масс. %) и количественные соотношения катионов неонокита из гидротермальных прожилков таковы:

1) Кожаевское месторождение: $\text{SiO}_2 - 49.08$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - 5.27$, $\text{MnO} - 34.67$, $\text{Mg} - 0.52$, $\text{CaO} - 1.51$, сумма – 91.05; $(\text{Mn}_{0.63}\text{Al}_{0.13}\text{Ca}_{0.03}\text{Mg}_{0.02})_{0.81}(\text{Si}_{1.06}\text{O}_{3.00}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$;

2) Южно-Файзулинское месторождение: $\text{SiO}_2 - 45.15$, $\text{MnO} - 42.21$, $\text{Mg} - 0.77$, $\text{K}_2\text{O} - 0.24$, сумма – 88.37; $(\text{Mn}_{0.83}\text{Mg}_{0.03}\text{K}_{0.01})_{0.87}(\text{Si}_{1.06}\text{O}_{3.00}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

МИНЕРАЛЫ ГРУППЫ ПОЛЕВЫХ ШПАТОВ. Они представлены альбитом и цельзианом.

Альбит – один из главных минералов рудовмещающих вулканогенных отложений. Но в составе самих марганцевых залежей Южного Урала он установлен только трижды.

Редкие микроскопические (до 0.2 мм) зерна альбита встречаются в гематит-браунит-кварцевых породах Северо- и Южно-Файзулинского месторождений. Минерал приурочен к обогащенным натрием прослоям и линзам, сложенным, помимо главных фаз, Са-Na- и Na-пироксенами, ферривинчитом, родонитом и др. Кроме того, альбит установлен на Кожаевском месторождении в ассоциации с родонитом, титанитом, гроссуляром, актинолитом, кварцем и гематитом (Семкова, 2002). Местами количества альбита здесь достигают уровня породообразующей фазы, так что приходится выделять особую разновидность оксидно-карбонатно-силикатных пород – альбит-гематит-гроссуляровую. В последних таблитчатые кристаллы альбита не только слагают основную массу, но и принимают участие в составе поздних прожилков. Во всех случаях особенности морфологии и ассоциаций альбита свидетельствуют о его кристаллизации непосредственно в марганцевых отложениях, а не о попадании в них в качестве ксеногенного материала фрагмента вулканокластике. На это же указывает закономерная повторяемость одних и тех же или очень близких альбитовых парагенезисов на марганцевых месторождениях других регионов (Кулиш, Кулиш, 1974; Reinecke, 1986a; Ashley, 1989; Yui e. a., 1989; Jimenez-Millan, Velilla, 1993; Buhn e. a., 1995). Химический состав альбита из всех трех месторождений соответствует конечному натриевому члену $\text{Na}(\text{Si}_3\text{AlO}_8)$ изоморфного ряда полевых шпатов, примеси кальция, калия, бария и других элементов ниже предела обнаружения микронзондовым методом.

Цельзиан относится к аксессуарным минералам гематит-браунит-кварцевых пород Кусимовского месторождения. Он рассеян в основной массе в виде таблитчатых или изометричных зерен размером

около 0.1–0.2 мм. Часто совместно с кварцем, родонитом и пьмонтитом цельзиан выполняет реликты раковин радиолярий. В браунит-родонитовых породах цельзиан изредка встречается среди скоплений раннего родонита. В шлифах он бесцветный, с высоким рельефом и низким двупреломлением, иногда заметна спайность. Химический состав цельзиана из гематит-браунит-кварцевой породы (обр. Ку-7-2000) следующий (в масс. %): SiO_2 – 33.73; Al_2O_3 – 29.14; CaO – 0.12; BaO – 35.26; Na_2O – 1.80. Кристаллохимическая формула имеет вид $(\text{Ba}_{0.82}\text{Na}_{0.21}\text{Ca}_{0.01})_{1.04}(\text{Si}_{2.00}\text{Al}_{2.05}\text{O}_8)$.

Кальцит, родохрозит и кутнагорит широко развиты в марганцевых породах. В основной массе пород они слагают агрегаты пелитоморфной, колломорфной, сгустковой или сферолитовой структуры, которые при более поздней перекристаллизации постепенно вытесняются более крупнозернистыми скоплениями мозаичной структуры.

Сферолитовые агрегаты являются самой распространенной на Южно-Файзулинском месторождении и наиболее интересной формой выделения родохрозита (фото 8). Отдельные сферолиты представляют собой относительно крупные (0.3–2 мм в диаметре) обособления, сформированные расходящимися от центра нитевидными индивидами родохрозита. Сферолиты, как правило, имеют концентрически-зональное строение, выраженное в ритмичном колебании содержания кальция и марганца в карбонате, а также в периодическом появлении тончайших (около 0.01 мм) кварцевых зонок. В шлифах отчетливо видно, что карбонатные сферолиты развиваются за счет замещения пелитоморфных родохрозитовых или родохрозит-кварцевых агрегатов, а также стекловидных и скрытокристаллических масс силикатов (неонокита, кариопилита). Нередко сферолиты практически нацело выполняют породу, а фрагменты материнского субстрата сохраняются лишь в интерстициях между ними или вообще отсутствуют.

Помимо сферолитов на Южно-Файзулинском месторождении родохрозит встречается в форме своеобразных нитевидных скоплений, развивающихся в колломорфном кариопилите по сети микротрещин или без видимой связи с участками деформаций. Основываясь на морфологических признаках, И. Г. Жуков (2006) предположил бактериальную природу нитевидных агрегатов. Но не исключено также, что эти образования являются продуктом неорганических реакций капиллярного замещения вязкой силикатной Mn-Si массы (геля, неонокита и т. п.) карбонатным веществом.

В некоторых породах родохрозит отчетливо корродирует гаусманнитовые стяжения как снаружи, так и по сети тончайших трещин, однако в других случаях эти минералы соседствуют без признаков замещения друг друга. Взаимоотношения родохрозита с тефроитом также двойки. Нередко видны «вытеснение» карбонатных скоплений тефроитом и активный захват кристаллами последнего включений родохрозитового субстрата. В то же время в смежных участках морфология зерен свидетельствует скорее о равновесном сосуществовании тефроита и родохрозита. В породах Южно-Файзулинского месторождения иногда наблюдается замещение родохрозита и родохрозит-кварцевых скоплений пироксмангитом (и/или родонитом).

Кальцит установлен практически повсеместно, но особенно часто и в больших количествах он встречается в породах с относительно невысокими содержаниями марганца, сложенных родонитом, кариопилитом, андрадитом, эпидотом, пумпеллитом, гематитом, кварцем и другими минералами. Известны также парагенезисы кальцита с тефроитом, родохрозитом и/или кутнагоритом (месторождения Казган-Таш, Кожаевское и Биккуловское). Кутнагорит образует сростания с тефроитом, кариопилитом, родохрозитом и кальцитом.

Все карбонаты принимают участие в составе секущих породы прожилков. Размер индивидов кальцита и родохрозита в сегрегационных агрегатах может достигать 2 см в поперечнике.

По весьма характерному набору физических свойств в образцах и шлифах карбонаты легко отличаются от других минералов, но практически неотличимы друг от друга. В химическом составе южноуральских карбонатов установлены широкие вариации содержания кальция и марганца, при низких концентрациях магния (не более 6 мол. % MgCO_3) и особенно железа (не более 1 мол. % FeCO_3). Даже в ассоциациях с минералами-концентраторами железа и магния (гематитом, магнетитом, андрадитом, клинохлором и т. п.) общее количество этих элементов остается очень низким. В то же время по величине $\text{Mn}/(\text{Mn}+\text{Ca})$ карбонаты представляют почти полный изоморфный ряд от кальцита до родохрозита (рис. 44). Разрыв смесимости намечается лишь в узком интервале составов от $(\text{Mn}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})\text{CO}_3$ до $(\text{Mn}_{0.6}\text{Ca}_{0.4})\text{CO}_3$, что хорошо согласуется с экспериментальными данными для системы CaCO_3 – MnCO_3 (Голдсмит, 1987). Детальное изучение родохрозита Южно-Файзулинского месторождения показало, что его состав практически не зависит от состава ассоциирующих с ним минералов. В концентрически-зональных сферолитах родохрозита содержания марганца и кальция закономерно изменяются от одной зоны роста к другой. Причем разброс отношения $\text{Mn}/(\text{Mn}+\text{Ca})$ в пределах одного сферолита может охватывать почти всю область состава родохрозита, установленную для месторождения в целом.

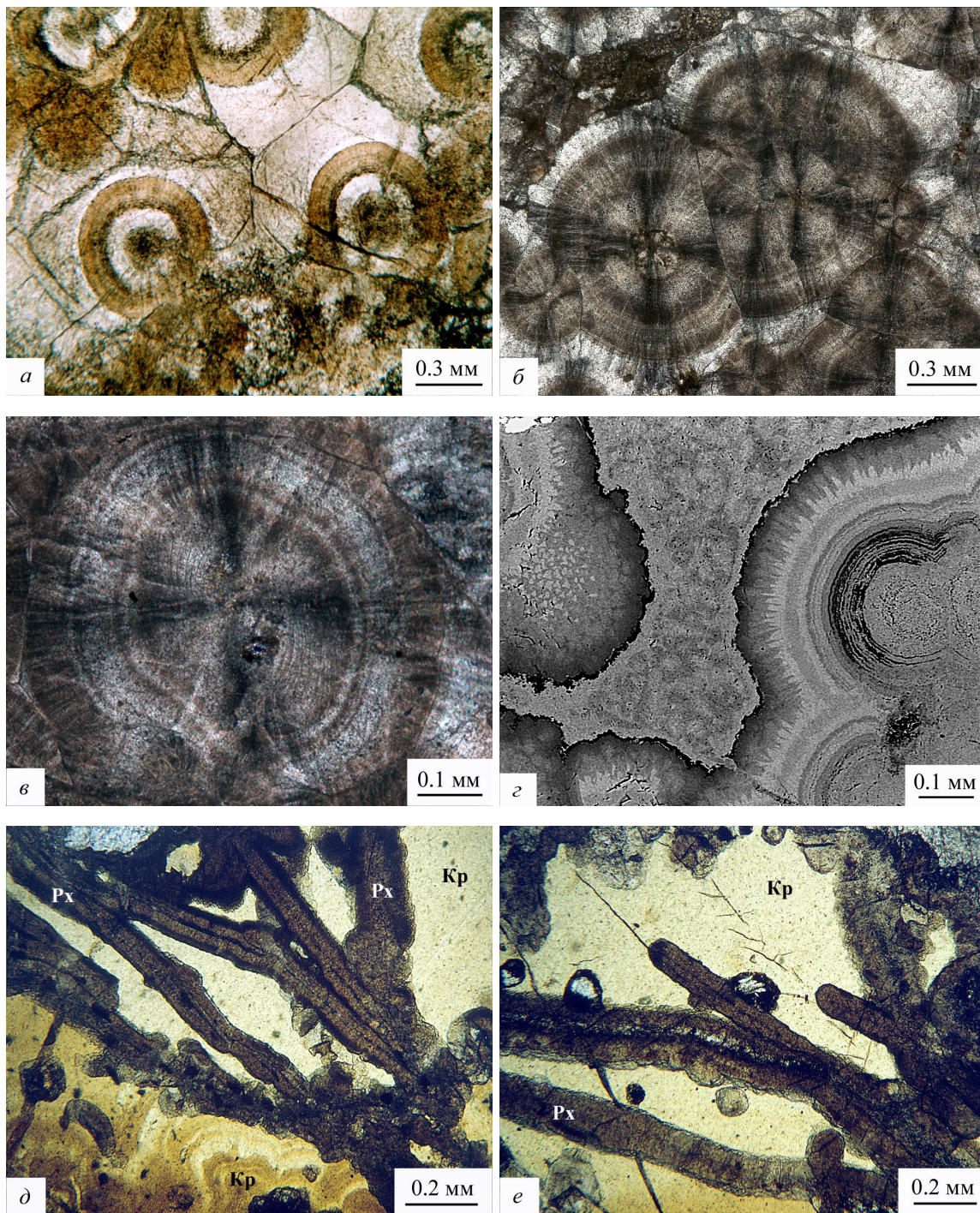


Фото 8. Морфология выделений родохрозита

a–в – концентрически-зональные сферолиты родохрозита, выполняющие основной объем породы, хорошо видно радиально-лучистое и концентрически-зональное строение сферолитов; *г* – сферолиты родохрозита, замещающие пелитоморфную массу этого же минерала (в центре снимка): оттенки серого цвета соответствуют карбонату с разным соотношением марганца и кальция (обогатненные марганцем зоны более темные), черные зоны сложены кварцем; *д* и *е* – капиллярные выделения родохрозита, развивающиеся в массе кариопилита. **Фотографии:** *a, д* и *е* – шлифов без анализатора; *б* и *в* – шлифов в скрещенных николях; *г* – аншлифа в обратно-рассеянных электронах. **Минералы:** Кр – кариопилит, Рх – родохрозит. **Месторождение:** Южно-Файзулинское.

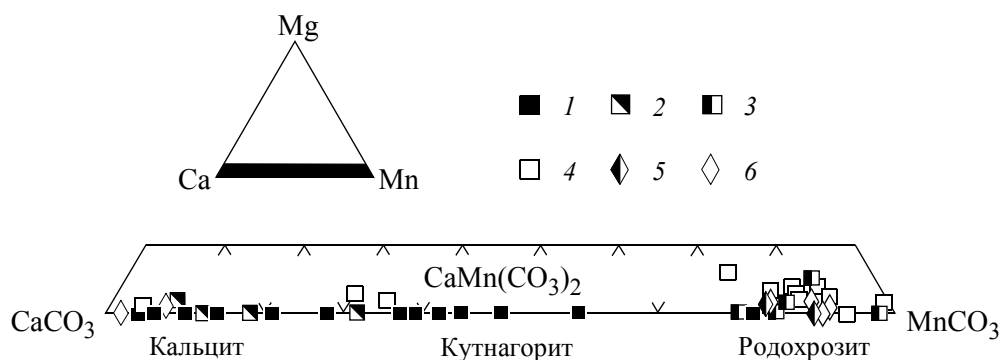


Рис. 44. Соотношение содержаний магния, кальция и марганца в карбонатах из месторождений Южного Урала
 Месторождения: 1 – Кызыл-Таш, 2 – Уразовское, 3 – Кожаевское, 4 – Южно-Файзулинское,
 5 – Северо-Файзулинское, 6 – Кусимовское.

Дифрактограммы изученных карбонатов близки к эталонным данным для кальцита (JCPD 5-586), родохрозита (JCPD 44-1472) и кутнагорита (JCPD 19-234, 43-695).

Барит в небольшом количестве установлен почти на всех изученных месторождениях. В большинстве случаев минерал представлен мелкими зернами, диагностируемыми только с помощью электронной микроскопии. Но на месторождении Кызыл-Таш барит образует крупные (до 0.5 мм по удлинению) кристаллы пластинчатой формы, легко определяемые любым аналитическим методом (Старикова и др., 2004).

Апатит, так же как и барит, относится к типичным акцессорным минералам метаморфизованных марганцевых залежей. В виде отдельных зерен округлой формы (размером около 0.2 мм) апатит встречается при изучении методом электронной микроскопии образцов большинства южноуральских месторождений.

Глава 4 ГЕНЕЗИС МАРГАНЦЕВОНОСНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

Совокупность имеющихся данных со всей определенностью свидетельствует о том, что марганцевоносные отложения Южного Урала есть полигенные и полихронные образования. С учетом геодинамической истории Магнитогорского палеовулканического пояса (Сигов, 1969; Серавкин и др., 1992; Пучков, 1993; Серавкин, 1997; Зайков, 2006, и др.) в полном цикле формирования изученных объектов выделяются четыре последовательных геологических процесса: накопление рудного вещества, источником которого послужили субмаринные гидротермальные растворы (D_{2-3}); захоронение и метаморфизм марганцевых отложений (D_2-C_1); тектонические деформации залежей и связанное с этим прожилковое минералообразование (C_2-P); денудация и гипергенез объектов ($MZ-Q$). Ключевыми являются два первых процесса. Остановимся на них подробнее.

Геологические модели накопления марганцевоносных осадков

На осадочный механизм накопления марганцевоносных отложений, а также на субмаринные гидротермальные растворы, как наиболее вероятный источник марганца, железа, кремния и некоторых других элементов, указывает совокупность следующих признаков (Херасков, 1951; Гаврилов, 1972; Ходак, 1973; Калинин, 1978; Брусницын, Старикова, Жуков, 2000; Михайлов, 2001; Старикова и др., 2004; Брусницын, Жуков, 2005, 2010; Brusnitsyn, Zhukov, 2012):

1. Марганцевоносные залежи приурочены к вулканогенным толщам, сформированным в обстановке активного морского бассейна в периоды затухания магматической деятельности. Данные фазы эволюции субмаринных вулканогенных комплексов, как правило, сопровождаются развитием рудоносных гидротермальных систем, продуцирующих месторождения меди, цинка, золота, марганца и других полезных ископаемых. Показательно, что в региональном плане марганцевые проявления ассоциируют с колчеданными месторождениями, которые в настоящее время большинством исследователей рассматриваются как древние аналоги современных гидротермальных отложений.

2. Марганцевая минерализация преимущественно локализована в кремнистых отложениях, которые по условиям залегания, строению и составу сопоставимы с «рудноносными» и/или металлоносными морскими осадками. Среди рудоносных силицитов выделяются своеобразные гематит-кварцевые породы (джаспериты), являющиеся литифицированными аналогами придонных железокремнистых отложений низкотемпературных гидротермальных источников современного океана.

3. Марганцевые породы формируют либо четко обособленные стратиформные залежи линзовидной или пластовидной формы, либо протяженные горизонты тонких прослоев, постепенно переходящих в яшмы. В обоих вариантах марганцевые скопления всегда согласно залегают во вмещающих их породах и подвержены тем же тектоническим деформациям, что и вся вулканогенно-осадочная толща.

4. Марганцевоносные залежи имеют относительно небольшие размеры и при этом по сравнению с «обычными» осадочными и вулканогенно-осадочными породами резко обогащены рудным элементом (марганцем). Это указывает на то, что процесс «нормальной» седиментации был кратковременно нарушен поступлением рудного вещества из дополнительных, локально функционирующих источников. Вероятнее всего, марганец привносился в морской бассейн гидротермальными растворами.

5. Марганцевоносные залежи не сопровождаются мощными ареалами метасоматической переработки вмещающих пород. Наложенная гидротермальная минерализация фиксируется в единичных случаях и исключительно в вулканомиктовых отложениях, подстилающих марганцевоносные линзы. Метасоматические новообразования представлены гематит-кварцевыми скоплениями, развивающимися в виде отдельных пятен или реже выдержанных горизонтов (Биккуловское месторождение). По всей видимости, такие метасоматиты маркируют пути просачивания гидротермальных растворов к поверхности морского дна («подводящие каналы» и т. п.).

6. Для марганцевых пород характерны типично седиментогенно-диагенетические текстуры: слоистые, линзовидно-полосчатые, конкреционные и некоторые другие. Фрагменты пород с прожил-

ково-сетчатым строением относительно редки и приурочены исключительно к участкам тектонических деформаций; марганцевоносные прожилки не выходят за пределы рудных тел.

7. В марганцевых породах и вмещающих их силицитах часто наблюдаются скелеты морской микрофауны (деформированные панцири радиолярий и т. п.). В джасперитах Южно-Файзулинского и Уразовского месторождений обнаружены хорошо сохранившиеся реликты пригидротермальной макрофауны со следами прижизненного бактериального обрастания, что типично для современных гидротермальных систем.

Отмеченные признаки свойственны всем изученным месторождениям. По нашему мнению, они вполне адекватно интерпретируются в рамках гидротермально-осадочной модели рудогенеза.

Согласно современным представлениям, гидротермально-осадочный процесс реализуется в пределах вулканически активных областей океана (срединно-океанических хребтах, островодужных системах, «горячих точках» и др.) за счет циркуляции (рециклинга, термоконвекции) морской воды в толще пород океанического дна (Рой, 1986; Рона, 1986; Попов, 1991; Краснов, 1993; Лисицын, 1993; Богданов, 1997, 2003; Гричук, 2000; Богданов и др., 2006; Corliss, 1971; Bonatti e. a., 1976; Crerar e. a., 1982; Edmond e. a., 1982; Flohr, Huebner, 1992; Hein e. a., 2008). Морская вода проникает по системе трещин и разломов в толщу вулканогенных пород, где по мере приближения к магматическому очагу постепенно нагревается и приобретает свойства агрессивного флюида, активно реагирующего с вмещающими породами (рис. 45). В результате такого взаимодействия вулканисты испытывают зеленокаменный метаморфизм, из них выщелачиваются и поступают в состав флюида рудные и петрогенные элементы (Si, Fe, Mn, Cu, Pb, Zn и др.). Одновременно раствор теряет ряд характерных для морской воды компонентов (Na, Mg, O₂ и др.), а содержащийся в ней сульфат-ион SO₄²⁻ восстанавливается до сероводорода H₂S. Кроме того, не исключается также возможность дополнительного поступления в систему магматогенных флюидов, несущих газовые фазы (H₂, He₂, H₂S, CH₄ и др.) и некоторые металлы. Горячий гидротермальный раствор обладает меньшей, чем придонная вода, плотностью. Поэтому движимый архимедовой силой он поднимается к поверхности океанического дна, где смешивается

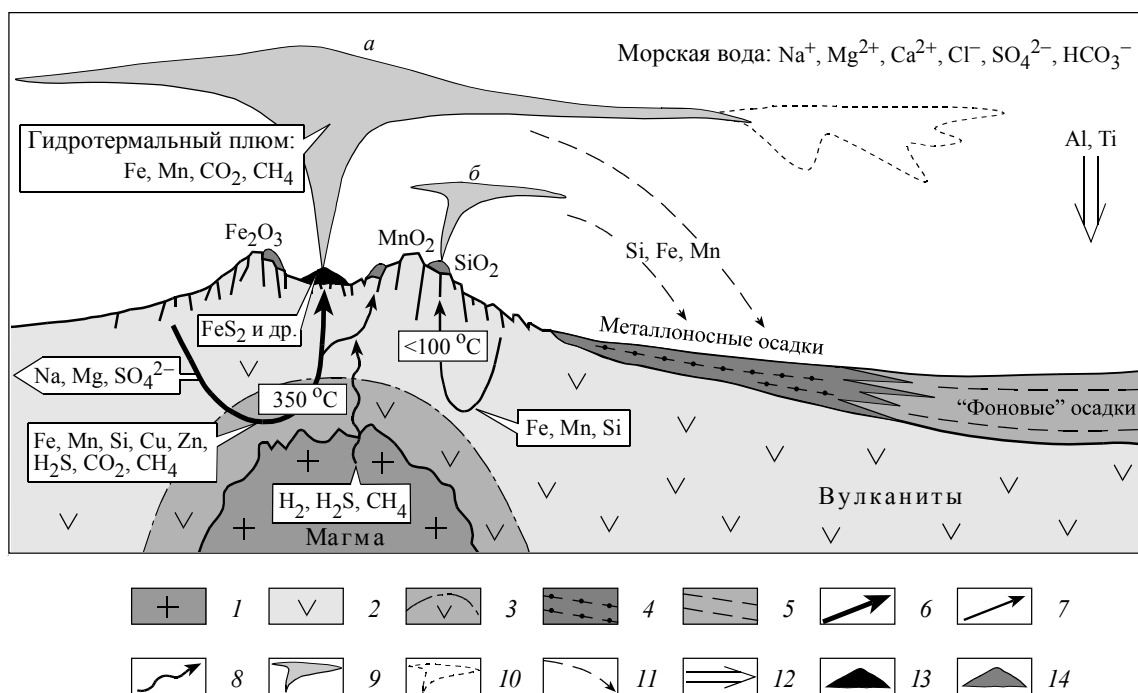


Рис. 45. Схема гидротермальной циркуляции и накопления рудных элементов в активных вулканических областях океана (составлена по материалам: Corliss, 1971; Bonatti e. a., 1976; Crerar e. a., 1982; Кэрри, Сигурдссон, 1987; Рона, 1986; Краснов, 1993; Лисицын, 1993; Богданов, 1997; Гурвич, 1998; Гричук, 2000; Старикова, 2001; Богданов и др., 2006; Hein e. a., 2008)

1 – магматическая камера; 2 – вулканогенные породы; 3 – арал прогрева вулканогенных пород; 4 – металлоносные осадки; 5 – «фоновые» пелагические осадки; 6, 7 – конвективные ячейки гидротермальных систем: 6 – высокотемпературной, 7 – низкотемпературной; 8 – потоки мантийных флюидов; 9, 10 – гидротермальный плюм: 9 – концентрированный (а – высокотемпературный, б – низкотемпературный), 10 – рассеянный; 11 – направление осаждения гидротермального вещества; 12 – направление интенсивного поступления «фоновых» осадков; 13, 14 – гидротермальные отложения: 13 – высокотемпературные, 14 – низкотемпературные.

с холодной морской водой. Из-за резкого перепада физико-химических условий (T , Eh, pH, f_{O_2} , f_{CO_2} и др.) здесь образуется геохимический барьер, на котором происходит осаждение части рудного вещества. Другая же часть какое-то время сохраняется в составе поднимающегося вверх от поверхности дна гидротермального факела (плюма), а затем либо оседает в составе металлоносных осадков, либо рассеивается в окружающей среде.

Таким образом, в данной схеме гидротермальные растворы представляют собой трансформированную морскую воду, поставщиком металлов являются породы океанического дна, а глубинные магматические камеры служат источником энергии, за счет которой и развивается рудогенерирующий процесс. Конвекционная гидротермальная система может функционировать до тех пор, пока существует перепад температур между магматическим очагом и поверхностью морского дна.

Чаще всего гипотеза рециклинга привлекается для объяснения генезиса сульфидных построек («черных курильщиков») современного океана, формирующихся в области разгрузки растворов, имеющих температуру порядка 250–350 °С. Предполагается, что такие же растворы продуцировали и сульфидные залежи палеовулканогенных поясов континентов – колчеданные месторождения меди, цинка, свинца и других металлов. Но, помимо того, модель конвективной гидротермальной системы используется и при реконструкции механизма образования других объектов, в частности железомарганцевых отложений.

В современных условиях оксидно- и силикатно-железистые, а также марганцевые скопления развиваются в местах просачивания на морское дно гидротермальных растворов с температурой менее 100 °С. Обычно такие источники наблюдаются на флангах высокотемпературных гидротермальных полей, где они представляют собой периферийные, охлажденные «ветви» рудоносных растворов. Но, кроме того, известны и самостоятельные, изолированные от сульфидов, ареалы поступления «холодных» флюидов. Возможно, они генерируются автономными конвективными ячейками. Существование последних следует ожидать, во-первых, на некотором удалении от крупных магматических камер, а во-вторых, вокруг небольших субвулканических тел (даек, штоков и т. п.), не сопровождающихся мощным и длительно существующим геотермическим полем. По аналогии с современными гидротермальными отложениями, марганцевые и железомарганцевые месторождения древних вулканогенных комплексов также рассматриваются как продукты низкотемпературного процесса. По нашему мнению, именно такой природы гидротермальные растворы участвовали и в формировании марганцевоносных отложений Южного Урала.

Результаты геологических исследований позволяют реконструировать процессы, происходящие в области разгрузки гидротермальных растворов. Причем особенности геологических разрезов изученных месторождений свидетельствуют о разном механизме седиментации вещества в залежах 1-го и 2-го типов (Брусницын, Жуков, 2005, 2010; Brusnitsyn, Zhukov, 2012).

Залежи 1-го типа (проксимальные отложения) отличаются широкий стратиграфический размах локализации, тесная ассоциация марганцевых пород с джасперитами, зональное строение продуктивных горизонтов (железоскремнистые отложения → марганцевые породы), различная литология вмещающих отложений (джаспериты, яшмы, алевриты, вулканомиктовые песчаники, туффиты), неоднородное строение и вещественный состав залежей, «восстановленный» оксидно-карбонатно-силикатный тип марганцевых пород.

Объекты такого типа сформировались непосредственно в местах просачивания гидротермальных растворов, поставивших в морской бассейн марганец, железо, кремний и некоторые другие элементы. Разгрузка гидротерм и осаждение основной массы рудного вещества, как правило, осуществлялись на поверхности морского дна. При этом в полном соответствии со своими химическими свойствами хорошо проявилась дифференциация элементов: большая часть кремнезема и железа отлагалась непосредственно в устье гидротермы, давая начало железоскремнистым илам (протоджасперитам). Марганец же, обладающий большей подвижностью, осаждался лишь в верхних зонах гидротермального потока, где раствор был максимально разбавлен морской водой. Тонкодисперсная взвесь марганцевых минералов частью рассеивалась в окружающей среде, частью концентрировалась на геоморфологических ловушках на флангах гидротермального поля. Здесь марганцевые илы смешивались с «фоновыми» осадками и приобретали неоднородный состав. Таким путем образовывались зональные отложения с железоскремнистым «ядром» и марганцевыми залежами на периферии.

Согласно данной модели, источником главных компонентов (Mn, Fe, Si и др.) служили вулканогенные породы океанического дна, из которых металлы с одинаковой интенсивностью выщелачивались гидротермальными растворами. Поскольку в вулканогенных породах содержание железа в 50 раз больше, чем марганца, то и в составе рудоносных отложений железо также должно резко преобладать, что и наблюдается в действительности. Но если в «материнских» вулканогенных породах марганец находится в рассеянном виде, замещаю железо в составе фемических минералов, то в рудоносных осадках эти металлы более или менее хорошо разделены.

Как известно, возможность отделения марганца от железа, элементов с очень близкими химическими свойствами, обусловлена различиями в потенциалах их ионизации. Наиболее эффективно разделение этих элементов происходит в приповерхностных водных условиях и контролируется окислительным потенциалом и щелочностью растворов (Гаррелс, Крайст, 1968; Рой, 1986; Krauskopf, 1957; Нем, 1972; Maunard, 1983, и др.). В частности, на модельной Eh–pH диаграмме (рис. 46) видно, что по мере разбавления гидротермального раствора морской водой сначала осаждаются оксиды железа, а затем оксиды марганца. Наиболее полная сепарация марганца от железа осуществляется, когда трансформация геохимических свойств среды происходит постепенно при медленном поступлении раствора и отсутствии сильных придонных течений. В этом случае в разных вертикальных зонах восходящего гидротермального потока образуются различные по составу осадки: в нижних – из раствора выделялись минералы железа, в верхних – марганца. По мере роста гидротермальной постройки геохимический барьер перемещается вверх и осажденные ранее марганцевые фазы в нижних частях осадка растворяются и переотлагаются выше на его поверхности.

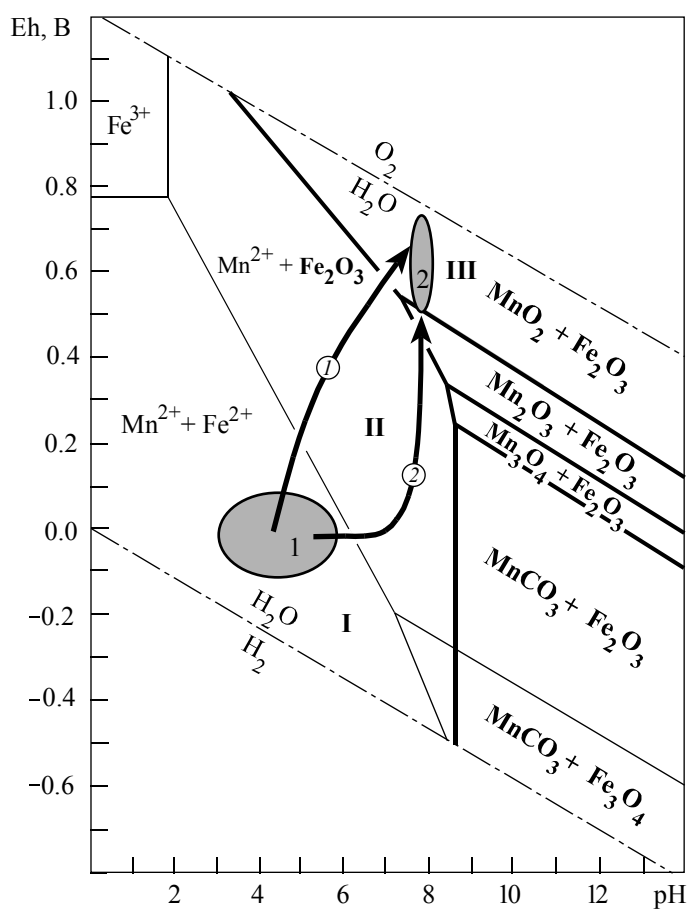


Рис. 46. Eh–pH диаграмма, иллюстрирующая условия дифференциации марганца и железа при постепенном разбавлении гидротермального раствора морской водой

Диаграмма построена для условий $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 1$ бар, активности металлов приняты как 10^{-6} , уголекислоты – 10^{-4} . Жирным шрифтом отмечены твердые фазы, нормальным – компоненты раствора. Границы полей стабильности растворенных частиц и твердых фаз марганца показаны жирными линиями, железа – тонкими. Овалами выделенные области соответствуют Eh–pH параметрам гидротермального раствора (1) и морской воды (2). Крупными стрелками указаны направления изменения параметров рудоносного флюида при поступлении его в морской бассейн (цифры в кружках): 1 – вариант разгрузки растворов на поверхности морского дна, 2 – вариант начала разгрузки ниже поверхности дна при просачивании раствора через отложения, содержащие карбонатные прослои. I–III – 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.

В зависимости от рельефа дна и степени локализации гидротермальных растворов в зоне осадко-накопления формировались либо холмообразные, либо пластообразные залежи (рис. 47). Кроме того, частичная разгрузка растворов с осаждением железа могла происходить ниже границы осадок–морская вода, еще в толще подстилающих рудоносные отложения вулканических пород. Так возникли

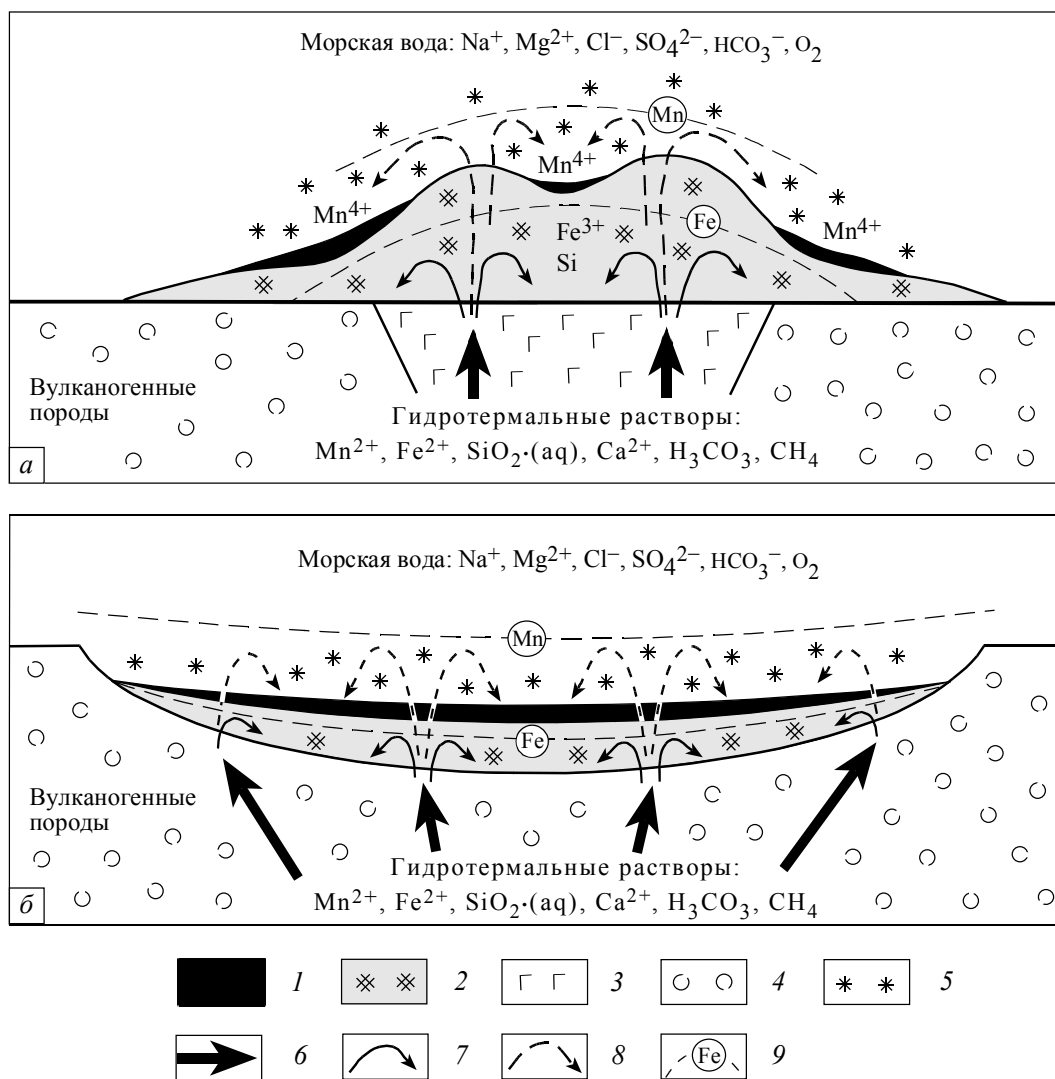


Рис. 47. Модель формирования проксимальных Mn-Fe-Si отложений

а – вариант просачивания гидротермальных растворов из «точечного» источника на ровный и открытый участок морского дна, где постепенно образуется крупная холмообразная постройка с зональным распределением железа и марганца; б – из нескольких источников в пониженный участок морского дна, где постепенно формируется пластообразная рудоносная залежь с зональным распределением железа и марганца. 1 – марганцевые отложения; 2 – железокремнистые отложения (протоджаспериты); 3 – гематитизированные вулканомиктовые отложения; 4 – неизмененные гидротермальными процессами вулканогенные породы; 5 – тонкодисперсная взвесь марганцевых минералов; 6–8 – гидротермальные растворы: 6 – до разгрузки, 7 – потерявшие железо, 8 – потерявшие марганец; 9 – геохимические барьеры для железа и марганца соответственно.

кают железистые туффиты, наиболее полно представленные на Биккуловском месторождении. Модель образования подобных объектов (рис. 48) подробно рассмотрена нами в предыдущей работе (Брусницын и др., 2009). Здесь же отметим, что причин, вызывавших начало разгрузки флюидов еще в придонном осадке, может быть несколько. По-видимому, главная из них – это наличие в вулканогенно-осадочной толще прослоев карбонатных пород. Просачивающиеся сквозь известняки кислые растворы быстро нейтрализовались и в результате активно «сбрасывали» железо, не достигая поверхности морского дна. При дальнейшем движении вверх флюид смешивался с окисленными морскими водами и терял марганец. Другим фактором «преждевременного» осаждения рудного вещества могла быть повышенная пористость (или трещиноватость) вулканомиктовых песчаников и гравелитов. Морская вода, благодаря ей, проникала в толщу придонных отложений и уже там, а не на поверхности взаимодействовала с гидротермальным флюидом.

Гидротермальная деятельность могла проявляться в различных геодинамических и фациальных обстановках. Накопление рудоносных осадков контролировалось преимущественно локальными факторами, зависящими от рельефа, гидродинамического режима, колебания дебета гидротермального источника и др. Характер фонового осадконакопления в данном случае не оказывал решающего

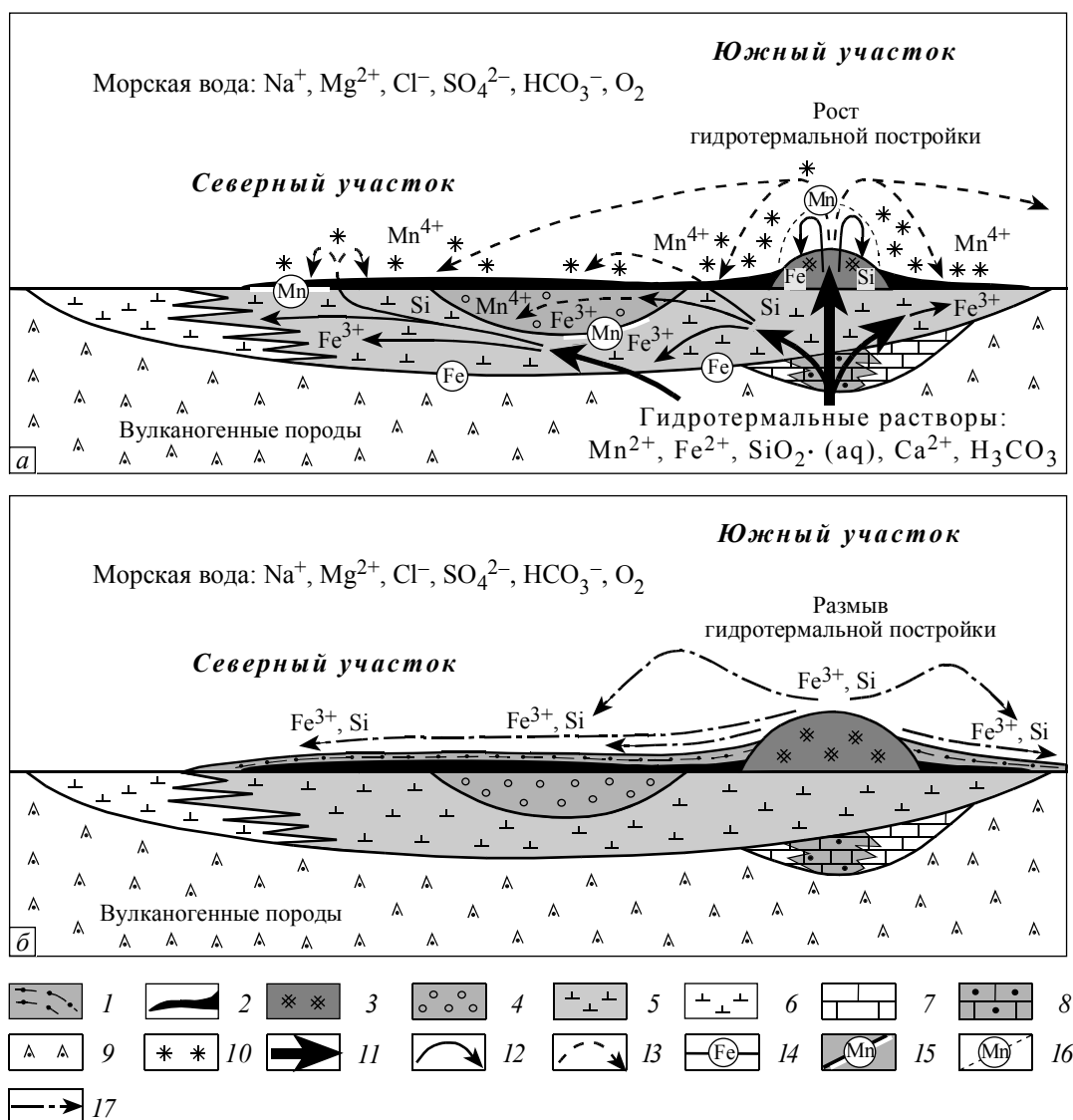


Рис. 48. Модель формирования рудоносных отложений Биккуловского месторождения в фазах активной (а) и прекратившейся (б) гидротермальной деятельности

1 – железокремнистые отложения с примесью вулканомиктового материала (протолит для яшмо-туффитов); 2 – марганцевые отложения; 3 – железокремнистые отложения (протоджаспериты); 4 – омарганцованные вулканомиктовые отложения (протомарганцовистые туффиты); 5 – гематитизированные вулканомиктовые отложения (протожелезистые туффиты); 6 – измененные гидротермальными процессами рыхлые вулканомиктовые отложения; 7 – известняки; 8 – известняки, измененные гидротермальными процессами (скарнированные); 9 – плотные вулканомиктовые отложения; 10 – тонкодисперсная взвесь марганцевых минералов; 11–13 – гидротермальные растворы: 11 – до разгрузки, 12 – теряющие железо, 13 – теряющие марганец; 14–16 – геохимические барьеры: 14 – для железа, 15, 16 – для марганца (15 – ниже поверхности дна, 16 – выше поверхности дна); 17 – направления размыва железокремнистых отложений.

влияния на аккумуляцию марганцевых минералов. Доля литогенного и биогенного вещества в составе марганцевоносных отложений могла быть разной, в том числе и довольно значительной. Отсюда вытекают возможность образования месторождений на нескольких уровнях вулканогенно-осадочного разреза, большое разнообразие пород на относительно небольшой территории, неоднородное внутреннее строение марганцевоносных залежей и, как следствие, индивидуальность каждого объекта.

Предложенную геологическую схему формирования проксимальных рудоносных отложений удалось воспроизвести методами термодинамического моделирования (Старикова, Гричук, 2000; Старикова и др., 2004; Старикова, 2010). Но, что еще более важно, реалистичность данного сценария доказывают находки современных аналогов в пределах действующих гидротермальных полей (Старикова, 2005).

По-видимому, самым ярким примером подобных объектов являются гидротермальные холмы в бассейне Вудларк (Горшков и др., 1992; Binns e. a., 1993; Bogdanov e. a., 1997). Здесь на дне кальдеры вулкана горы Франклин формируются небольшие (до 7 м высотой) холмы, обладающие типичной для низкотемпературных сооружений зональностью (рис. 49, *a*). Их основной объем сложен аморфными Fe-оксигидроксидами (протоферригидрит) и аморфным кремнеземом, переходящими к ядру постройки в нонтронит. С поверхности холмы покрыты тонкими корками Mn-оксигидроксидами (бёрнессит, вернадит).

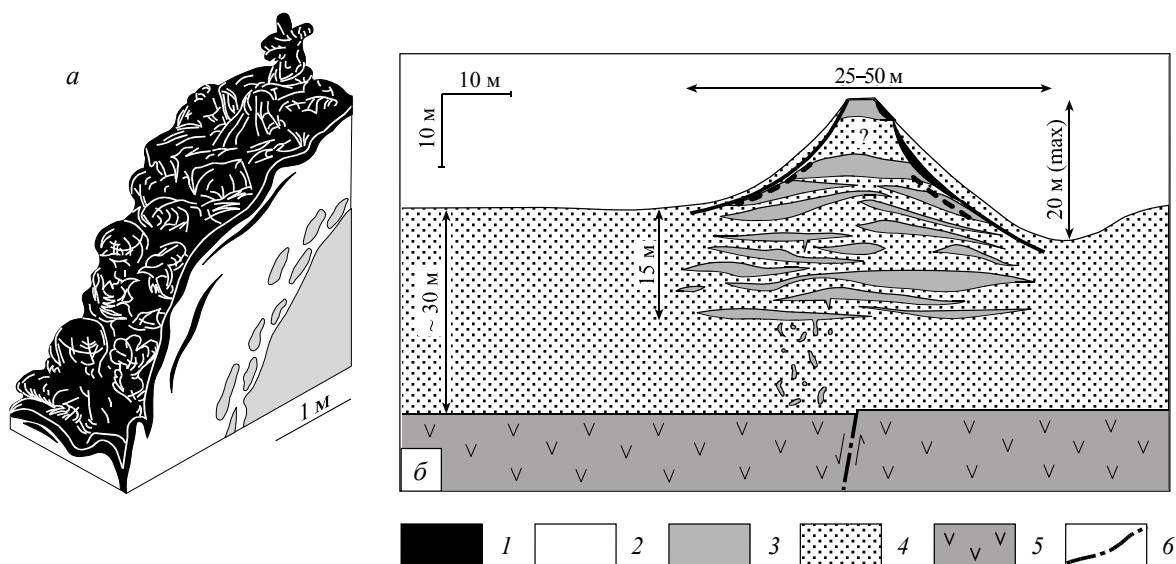


Рис. 49. Схемы строения гидротермальных построек горы Фракин бассейна Вудлакт (*a*) и поля Холмистое Галапагосского центра спрединга (*б*)

1 – марганцевые отложения; 2 – аморфные Fe-оксигидроксида и кремнезем; 3 – нонтронитовые глины; 4 – кремнисто-карбонатные илы; 5 – базальты; 6 – разлом. *a* – по Bogdanov e. a., 1997; *б* – по Honnorez e. a., 1983.

Другим примером современных зональных построек марганец-железосиликатного состава служат гидротермальные холмы Галапагосского рифта (Лисицын, 1993; Corliss e. a., 1978; Honnorez e. a., 1983; Marchig e. a., 1987; Herzig e. a., 1988). В пределах данной структуры субпараллельно оси спрединга установлены цепочки холмообразных гидротермальных построек высотой от 5 до 20 м над уровнем дна и диаметром от 25 до 100 м – так называемые «нонтронитовые холмы» (рис. 49, *б*). Согласно данным глубоководного бурения, основание гидротермальных холмов может залегать глубоко в толще кремнисто-карбонатных пелагических осадков, в результате общая высота (мощность) гидротермальных отложений может достигать 35–40 м. Иногда фиксируется приуроченность гидротермальных холмов к вертикальным нарушениям фундамента. В нескольких скважинах, заложенных непосредственно в теле гидротермальных построек, зафиксировано истечение гидротермальных растворов с температурой около 30 °С. Кроме того, температурные и химические аномалии установлены в придонных толщах воды рядом с гидротермальными холмами.

Основной объем построек сложен существенно гидротермальным железосиликатным материалом, представленным глинистыми фазами нонтронит-саладонитового состава. В ядре построек, залегающем в осадочной толще, гидротермальный материал формирует прерывистые слои и линзы, а в верхней части холмов отложения становятся более массивными. Марганцевые оксиды и гидроксиды (тодорокит, бёрнессит, δMnO_2 , аморфные фазы) образуют корки, мощностью до 1.5 м, и слои конкреций на поверхности нонтронитовых холмов – в зоне смешения гидротермальных растворов с открытыми морскими водами.

Таким образом, на холмах Галапагосского рифта, наряду с тесной ассоциацией железистых и марганцевых гидротермальных отложений, хорошо проявлены процессы дифференциации данных металлов. Причем смешение гидротермального флюида с морской водой и его частичная разгрузка происходят не на поверхности морского дна, а раньше – уже в толще пропитываемых флюидом пелагических осадков. Железистые отложения в составе холмов преобладают, марганцевые имеют существенно меньший объем и локализуются на периферии гидротермальных сооружений. По этим признакам галапагосские постройки следует считать аналогами рудоносных отложений Биккуловского месторождения.

Вблизи источника концентрировалась лишь небольшая часть гидротермального материала, а основная его масса рассеивалась в толще морской воды. В дальнейшем при благоприятных условиях рассеянное рудное вещество могло переходить в осадок, давая начало дистальным марганцевоносным отложениям.

Для *залежей 2-го типа* (проксимальных отложений) характерны узкое стратиграфическое распространение, локализация в однородных яшмовых пачках, пространственный и/или временной отрыв от джасперитов, отсутствие четкой латеральной зональности, монотонное (и не отличающееся от вмещающих яшм) строение марганцевоносных горизонтов и простой минеральный состав марганцевых пород, преимущественно окисленная форма нахождения марганца.

Подобное строение свидетельствует о формировании осадков на большой территории в спокойной геологической обстановке. Причем накопление рудоносных илов происходило либо на расстоянии от устья гидротермальных источников, либо в периоды затишья или даже полного прекращения гидротермального процесса.

Этот вариант рудогенеза мог реализоваться только при условиях, которые, во-первых, препятствуют полному рассеиванию марганца в окружающем пространстве, во-вторых, способствуют эффективному отделению марганца от количественно преобладающего железа, в-третьих, при которых аккумуляция рудоносных осадков не подавляется «фоновой» седиментацией. Подобные условия, по-видимому, создавались в крупных понижениях дна (впадинах, кальдерах, грабенах и т. п.), на больших глубинах и на удалении от источников терригенного материала (например, вулканических гряд). Здесь при спокойной гидродинамической обстановке затруднялось быстрое перемешивание воды из придонного слоя с водами открытой морской акватории. Поступление гидротерм в такие относительно замкнутые области обеспечивало существование в них специфической геохимической обстановки, промежуточной по своим параметрам (T , pH, Eh, f_{O_2} и др.) между рудоносными растворами и океанической водой. То есть в данном случае геохимический барьер не был сосредоточен вблизи устья гидротермального источника, а расширился на весь объем впадины (рис. 50).

Формирование дифференцированных железо- или марганецсодержащих отложений здесь происходило следующим образом. На стадии активной гидротермальной деятельности поступающее с растворами железо в придонной воде окислялось, переходило в твердое состояние и совместно с кремнеземом медленно осаждалось на большой площади дна, где, частично смешиваясь с «фоновыми» отложениями, служило основой для протояшмовых илов. Марганец в это время сохранялся в растворенном виде и не покидал (во всяком случае, не полностью) пределы впадины-ловушки. В периоды затухания гидротермальной деятельности находящиеся во впадинах воды из-за неизбежного разбавления морской водой теряли способность удерживать растворенный марганец и тот, окисляясь, переходил в осадок. С началом нового гидротермального цикла процесс повторялся.

В пределах достаточно обширной впадины возможные кратковременные колебания интенсивности гидротермальной деятельности мало сказывались на флуктуациях физико-химических параметров водной массы в целом. На процесс седиментации рудного вещества основное влияние оказывали лишь длительные и масштабно выраженные изменения гидрохимического режима. Следствием этого является простое и очень однородное внутреннее строение продуктивных отложений, без резкой смены минеральных ассоциаций как по разрезу, так и по латерали. Удаленность от гидротермальных источников, большие (ниже уровня карбонатной компенсации) глубины накопления осадков, низкая биологическая продуктивность среды приводили к седиментации и дальнейшему сохранению в породах окисленных форм марганца.

Ослабление или даже полное прекращение гидротермальной деятельности в период накопления марганцевых отложений фиксируется по увеличению в породах концентраций элементов-индикаторов терригенного материала (Ti и Al) при переходе от яшм к оксидно-силикатным рудам. Кроме того, синхронно с накоплением марганца в придонном слое морской воды могло происходить повышение ее солености, что отражается в относительно высоком, по сравнению с яшмами, содержании натрия в рудах. Из-за большой плотности обогащенные NaCl воды скапливались в понижениях рельефа, плохо перемешивались с основной массой морской воды и препятствовали полному рассеянию гидротермального вещества. Однако пока нельзя оценить степень превышения солености придонных вод по отношению к «нормальным» для океана величинам. Не ясны и причины возможного изменения содержания натрия в глубоководной морской воде.

Такого типа месторождения известны в складчатых областях многих регионов (Рой, 1986; Варенцов и др., 1993; Bonatti e. a., 1976; Reinecke, 1986a, 1986b; Jimenez-Millan, Velilla, 1993, 1994; Shah, Khan, 1999; Cenki-Tok, Chopin, 2006). Среди отложений современного океана к данным объектам ближе всего подходят дифференцированные горизонты железо- и марганецсодержащих илов глубоководных впадин Красного моря. Здесь мы не будем рассматривать их подробно, поскольку это сделано во мно-

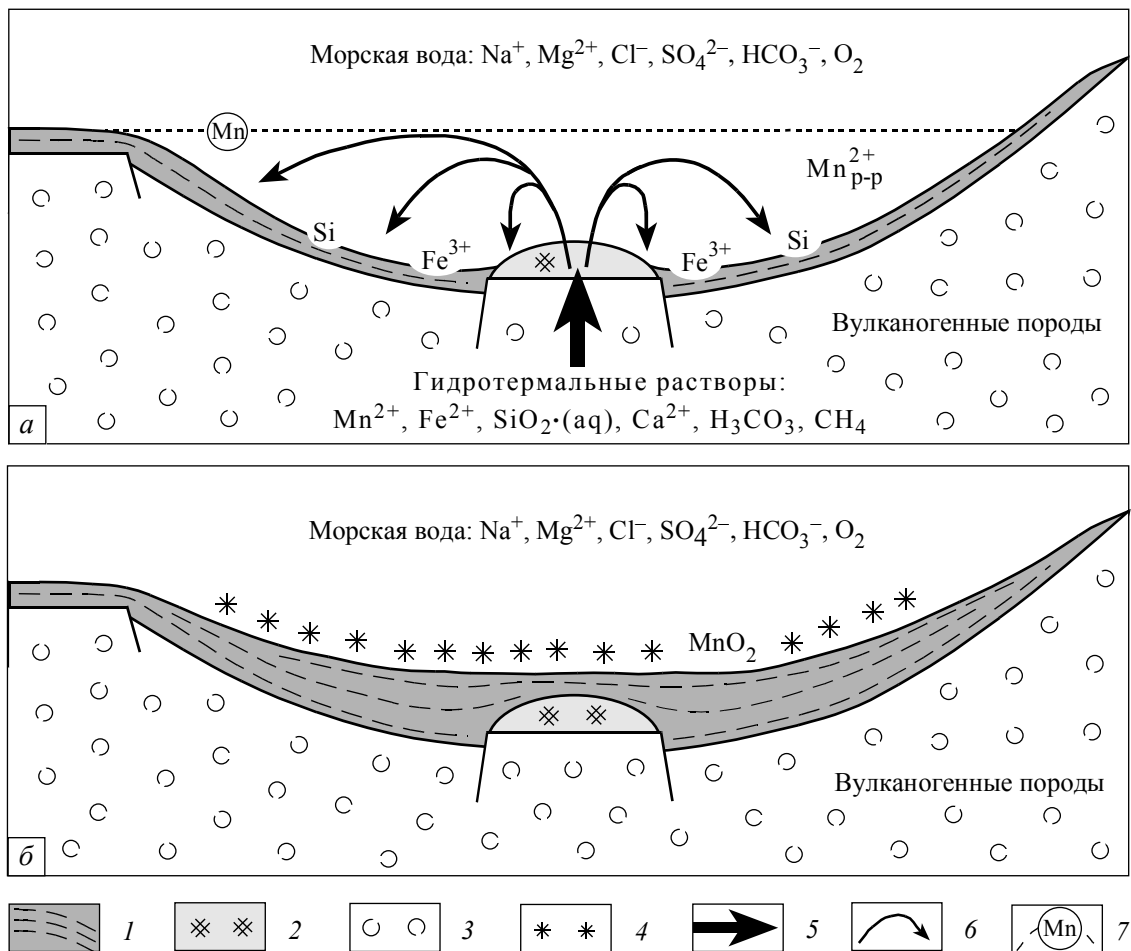


Рис. 50. Модель формирования дистальных Mn-Fe-Si отложений в фазах активной (а) и прекратившейся (б) гидротермальной деятельности

1 – металлоносные железокремнистые осадки (протояшмы); 2 – «рудоносные» железокремнистые отложения (протоджаспериты); 3 – вулканогенные породы; 4 – тонкодисперсная взвесь марганцевых минералов; 5, 6 – гидротермальные растворы: 5 – до разгрузки, 6 – теряющие железо и кремнезем; 7 – поверхность геохимического барьера для марганца (ниже линии из раствора осаждаются железо и кремний, выше – марганец).

гих специальных публикациях, в том числе и обзорного характера (Бутузова, 1998; Гурвич, 1998; Богданов и др., 2006). Но целесообразно отметить следующие важные моменты:

1) геодинамическая обстановка в пределах Красноморского рифта иная, чем реконструируемая для Магнитогорского пояса. Однако предполагаемый физико-химический механизм накопления гидротермальных осадков принципиально такой же, как рассмотренный нами в отношении месторождений Южного Урала;

2) для накопления марганцевых осадков необходимо наличие относительно замкнутых впадин, которые являются, во-первых, ловушками для гидротермального вещества, а во-вторых, своеобразным сепаратором, разделяющим железо и марганец. Присутствие в некоторых впадинах Красного моря плотных высокоминерализованных рассолов делает оба процесса более эффективными. В то же время существование рассола не относится к строго обязательным факторам накопления и дифференциации элементов. Например, в Красном море геохимические профили осадков во впадинах Атлантик-II и Тетис практически одинаковы (рис. 51), но первая из них содержит придонный рассол, а вторая нет. Следовательно, главное условие формирования дистальных железомарганцевых осадков – это само наличие глубоководной впадины-ловушки, а не заполнение ее рассолами. Такое условие может реализоваться в разных геодинамических условиях, в том числе и в островодужной обстановке, которая предполагается для Южного Урала.

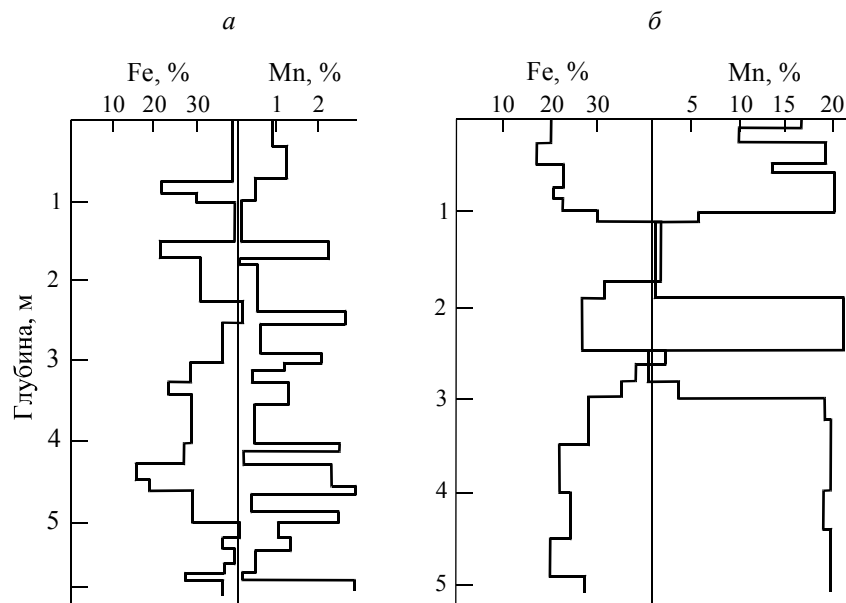


Рис. 51. Распределение железа и марганца в металлоносных осадках глубоководных впадин Красного моря (по Г. Ю. Бутузовой (1998))
а – содержащая придонный рассол впадина Атлантик-II (ст. 383); *б* – не содержащая рассол впадина Тетис (ст. 224).

Постседиментационные преобразования марганцевоносных осадков

Генетическая интерпретация минералогических данных

Накопление марганца изначально, скорее всего, происходило преимущественно в форме оксидов Mn^{3+} и Mn^{4+} (вернадита, тодорокита, бёрнессита и др.), как имеет место в гидротермальных отложениях современного океана. Последующие геологические процессы существенно преобразовали минеральный состав марганцевоносных осадков (табл. 31). Наиболее значительные изменения произошли в ходе захоронения (диа- и катагенеза) и регионального метаморфизма. Максимальные *PT*-условия метаморфизма предыдущими исследователями оценивались как низкие, не превышающие уровня пренит-пумпеллиитовой фации (Нечуехин, 1969; Медноколчеданные месторождения..., 1985; Викентьев, 2004, и др.): $T = 200\text{--}320$ °C, $P = 1\text{--}4$ кбар. Проведенные нами исследования подтверждают и уточняют эти цифры.

Суммарная мощность осадочных толщ, накопившихся в период после формирования марганцевых отложений (D_{2-3}) и начала складчатых движений (C_2), составляет примерно 8 км (Серавкин и др., 1992). При геотермическом градиенте 30 град/км в основании такой толщи температура должна достигать 240 °C, а при 20 град/км – 160 °C; давление – около 2–2.2 кбар. Данные цифры хорошо согласуются с минеральным составом вулканомиктовых отложений, вмещающих марганцевые месторождения. Главными минералами метавулканитов являются альбит, ломонтит, эпидот, пумпеллиит-Mg, мусковит, клинохлор, кварц, гематит и кальцит. Согласно экспериментальным данным (Liou e. a., 1985), ломонтит устойчив в интервале температур 150–290 °C и при давлении не выше 3.3 кбар. При тех же давлениях ассоциация пумпеллиита-Mg с кварцем (\pm клинохлор) – при $T = 200\text{--}340$ °C. Характерный для марганцевых пород пумпеллиит-Fe при $P < 3$ кбар стабилен только до $T \approx 260$ °C (Schiffman, Liou, 1983). Близкие граничные температуры предполагаются и для пумпеллиита-Mn. С учетом сказанного *PT*-условия метаморфизма оцениваются нами как $T \approx 200\text{--}260$ °C, $P = 2\text{--}3$ кбар.

Такие параметры по одним (петрологическим) схемам отвечают границе цеолитовой и пренит-пумпеллиитовой фаций (Винклер, 1979; Liou e. a., 1985, и др.), а по другим (литологическим) – катали метакатагенезу (Логвиненко, Орлова, 1987; Япаскурт, 1999). В этих условиях марганцевые 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, пироксмангита, тефроита, гранатов, пироксенов, амфиболов, слюд и т. п.). Изучение таких «переходных» пород дает хорошую возможность проследить трансформацию фазового состава марган-

Этапы формирования минерального состава, текстур и структур марганцевых пород Южного Урала

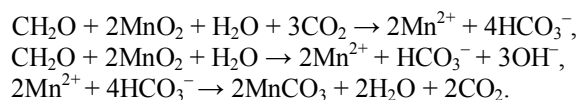
Этап	Процесс	Возраст	Минералогический тип пород			
			Оксидно-карбонатно-силикатный		Оксидно-силикатный	
			Минералы ¹	Текстуры и структуры	Минералы ¹	Текстуры и структуры
1	Седиментогенез	D ₂ -D ₃	Оксиды и гидроксиды Mn и Fe, Mn-Si гель, кварц, карбонаты Ca, смектиты, органическое вещество, вулканомиктовый материал	Слоистые, пелитовые, комковатые, органические	Оксиды и гидроксиды Mn и Fe, кварц, карбонаты Ca, смектиты, вулканомиктовый материал	Слоистые, пелитовые, комковатые, органические
2	Диагенез, катагенез	D ₂ -D ₃	<i>Оксиды Mn и Fe, гаусманнит (?), гематит (?), магнетит (?), родохрозит, кальцит, кварц, сульфиды Fe, Mn, Cu, Zn, Pb; неотокит, смектиты, клинохлор, тальк, парсеттенсит (?), вулканомиктовый материал</i>	<i>Слоистые, пелитовые, линзовидные, пятнистые (псевдобрекчиевидные), конкреционные, сферолитовые, глобулярные, коллоидные, реликтово-органические</i>	<i>Оксиды марганца, браунит (?), гематит (?), кварц, кальцит, смектиты, вулканомиктовый материал</i>	<i>Слоистые, пелитовые, линзовидные, глобулярные, реликтово-органические</i>
	Метаморфизм погружения (метагенез)	D ₃ -C ₁	Гаусманнит, гематит, магнетит, кварц, родохрозит, кальцит, сульфиды Fe, Mn, Cu, Zn, Pb; тефроит, андрадит, гроссуляр, спессартин, эпидот, пумпеллиит, йогансенит, эгирин-авгит, родонит, пироксмангит, кариопилит, парсеттенсит, клинохлор, тальк и др.	<i>Слоистые, пелитовые, линзовидные, пятнистые (псевдобрекчиевидные), конкреционные, сферолитовые, глобулярные, коллоидные, реликтово-органические, гранобластовые, сноповидные, фиброгранобластовые</i>	Браунит, гематит, кварц, кальцит, андрадит, пьезомонтит, родонит, эгирин, винчит, кариопилит, парсеттенсит, альбит, цельзиан и др.	<i>Слоистые, пелитовые, линзовидные, реликтово-органические, гранобластовые, фиброгранобластовые</i>
3	Гидротермально-метасоматический	C ₂ -P	<i>Кварц, родохрозит, кальцит, родонит, пироксмангит, родонит, клинохлор, парсеттенсит, неотокит</i>	Прожилково-сетчатые, крустификационные, текстуры метасоматического замещения	<i>Кварц, кальцит, пьезомонтит, родонит, парсеттенсит</i>	Прожилково-сетчатые
4	Гипергенез	MZ-Q	Пирролизит, вернадит, рансьеит, криптомелан, гётит, кварц, кальцит и др.	Сетчатые, ячеистые, коррозионные, ноздреватые, дендритовые, землястые	Вернадит, криптомелан, нсутит, тодорокит, кварц и др.	Сетчатые, ячеистые, коррозионные, ноздреватые, дендритовые

Примечание. Прямым 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.

¹ В том числе аморфные фазы, а также поликомпонентные включения вулканитов и смектитов.

цевых отложений при постепенном повышении температуры и давления, т. е., по сути, при переходе от осадочной породы к метаморфической. Главные результаты подобных исследований сводятся к следующему.

Образование карбонатов марганца. По-видимому, карбонатизация рудоносных отложений является одним из наиболее ранних постседиментационных процессов. Как правило, образование марганцевых карбонатов происходит на стадии диа- или катагенеза и обусловлено наличием в осадке органического вещества (ОВ). В ходе окисления ОВ в осадках создавалась восстановительная анаэробная среда с высокими концентрациями углекислоты. К наиболее сильным окислителям ОВ относятся оксиды марганца. Реакция оксидов и гидроксидов Mn³⁺ и Mn⁴⁺ с ОВ приводила к восстановлению марганца до Mn²⁺ и одновременному окислению ОВ до HCO₃⁻. Взаимодействие этих компонентов друг с другом в конечном итоге привело к появлению родохрозита. Все эти процессы хорошо изучены в физико-химическом, биогеохимическом и минералогическом отношениях (Логвиненко, Орлова, 1987; Кулешов, 2001a, 2001б; Froelich e. a., 1979; Berner, 1980; Coleman, 1985; Gutzmer, Beukes, 1988; Okita e. a., 1988; Polgari, 1993; Maynard, 2003; Konhauser, 2007). Схематично их можно представить в виде уравнений



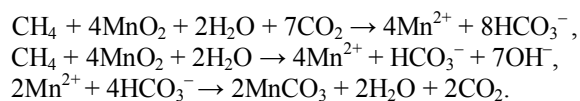
Полученные нами минералогические данные и анализы изотопного состава углерода карбонатов полностью подтверждают эти представления.

О формировании родохрозита на ранних стадиях литогенеза (скорее всего еще при диагенезе осадка) свидетельствует строение его агрегатов. В южноуральских породах скопления карбонатов часто сохраняют седименто-диагенетические структуры: пелитовую, колломорфную, комковатую, сферолитовую и т. п., которые при более поздней перекристаллизации постепенно вытесняются более крупнозернистыми мозаичными агрегатами. В обогащенных марганцем разновидностях пород фиксируется замещение родохрозитом изометричных или неправильных по форме обособлений гаусманнита. Последние представляют собой реликты частично восстановленных исходно-осадочных оксидов марганца. По строению родохрозитовые и гаусманнит-родохрозитовые разновидности пород практически идентичны марганцевым рудам месторождений, не испытавших метаморфизм (Алексиев, 1960; Варенцов, Рахманов, 1978; Андрущенко и др., 1985, и др.).

Участие ОВ в образовании карбонатов подтверждается результатами изотопных анализов углерода. Все изученные образцы характеризуются низкими значениями $\delta^{13}\text{C}$ (табл. 32, рис. 52), что типично для углерода биогенного происхождения (Кулешов, 2001б; Лейн, 2004; Noefs, 2009). Причем изотопный состав карбонатов из разных месторождений Южного Урала существенно различается (Кулешов, Брусницын, 2004, 2005; Брусницын и др., 2009).

На месторождениях Кызыл-Таш, Биккуловское и Кусимовское величины $\delta^{13}\text{C}$ меняются от -29.3 до -10.8% . Эти цифры как по разбросу $\delta^{13}\text{C}$, так и по абсолютным значениям близки к данным для карбонатов известных фанерозойских месторождений марганца других регионов (Шишкин, Герасимов, 1995; Кулешов, 2001а; El Rhazi, Hayashi, 2003; Зыкин, 2004; Okita e. a., 1988; Fan Delian e. a., 1992; Polgari, 1993; Huckriede, Meischner, 1996; Gutzmer, Beukes, 1998; Munteanu e. a., 2004) и соответствуют рудам диагенетического и катагенетического происхождения. Основным источником углекислоты в данном случае являлось захороненное в осадке ОВ.

В то же время родохрозиты Южно-Файзулинского месторождения обладают экстремально малыми величинами $\delta^{13}\text{C}$: от -51.4 до -28.9% . Такой широкий разброс и низкие значения $\delta^{13}\text{C}$ свойственны аутигенным карбонатам, образованным за счет углекислоты, представляющей собой результат микробимального окисления биогенного метана в толще осадка на стадии раннего диагенеза. В современном океане карбонаты подобного генезиса, обогащенные изотопно-легким углеродом, установлены на участках придонной разгрузки CH_4 -содержащих холодных растворов, так называемых сипов (Лейн и др., 2000а; Беленькая, 2003; Лейн, 2004; Novland, Irvin, 1992; Von Rad e. a., 1996, и др.). Кальциты с таким изотопно-легким составом углерода известны и в древних осадочных толщах (Hartway, Degens, 1969, и др.). Однако в марганцевых карбонатах такие величины $\delta^{13}\text{C}$, насколько известно, отмечались лишь однажды. Они зафиксированы в родохрозитах ($\delta^{13}\text{C}$ от -54.0 до -16.6%) месторождений Ладд, Баккей и Дубль А Майн в Калифорнии (Hein, Koski, 1987; Huebner e. a., 1992). Здесь, как и на Южно-Файзулинском месторождении, биогенный метан (возможно, также этан и пропан) служил главным источником углерода, необходимым для кристаллизации родохрозита. В ходе диагенеза оксиды марганца реагировали с метаном, выступая в качестве окислителя, металл восстанавливался до Mn^{2+} и связывался в родохрозит. Схематично взаимодействие оксидов марганца с метаном можно представить в виде реакций



Основным дискуссионным моментом в данном случае является вопрос о происхождении и механизме поступления метана (этана, пропана) в марганцевоносные отложения. Биогенный метан мог поступать в осадок либо из подстилающих пород, либо вырабатываться в самом осадке в ходе микробимальной деструкции захороненного ОВ. Но в случае с Южно-Файзулинским месторождением трудно отдать предпочтение любому из этих двух вариантов.

Как известно, в современных морских бассейнах подавляющее большинство полей CH_4 -насыщенных источников расположено в областях развития мощного осадочного чехла, в глубинах которого содержатся скопления углеводородов (нефти, газа, газогидратов и т. п.). При разгерметизации углеводородных резервуаров метан просачивался на поверхность дна и частично связывался в составе карбонатов. В строении же Магнитогорского палеовулканического пояса нет мощных осадочных толщ, способных продуцировать залежи углеводородов. Ближайший к Южно-Файзулинскому месторождению нефтеносный район находится в западной Башкирии в пределах преуральского прогиба. Нет никаких оснований связывать его развитие с породами изученного нами района.

Другое, абиогенное, происхождение метана представляется также маловероятным – такой метан,

Изотопный состав углерода и кислорода в карбонатах из марганцевых месторождений Южного Урала

№ п/п	№ образца	Минералогические разновидности пород	$\delta^{13}\text{C}$, ‰ (PDB)		$\delta^{18}\text{O}$, ‰ (SMOW)	
			Px	Кл	Px	Кл
<i>Месторождение Кызыл-Таш</i>						
1	КТ-116	Кариопилит-карбонат-тефроитовая	-21.6		15.1	
2	КТ-5-6	Кариопилит-карбонат-тефроитовая	-28.0		14.7	
3	КТ-5-7	Кариопилит-карбонат-тефроитовая	-28.1		14.4	
4	КТ-140	Кариопилит-карбонат-тефроитовая		-15.9		15.8
5	КТ-113	Кариопилитовая	-12.8		16.0	
6	КТ-107-12	Родонит-гроссуляр-кариопилитовая	-16.6		17.2	
7	КТ-109-1	Родонит-гроссуляр-кариопилитовая	-15.8	-15.2	18.7	19.5
8	КТ-109-3	Родонит-гроссуляр-кариопилитовая	-17.1	-18.1	17.8	17.5
9	КТ-46-1	Родонит-гематит-андрадитовая	-16.1	-15.3	21.4	18.8
10	КТ-115-4	Андрадит-родонитовая		-10.8		16.2
11	КТ-46-2	Андрадит-родонитовая		-14.4		20.7
12	КТ-43-1	Андрадит-родонитовая		-15.8		20.5
13	КТ-43-2	Родонитовая		-15.9		16.7
14	КТ-41	Родонитовая		-15.4		16.4
15	КТ-1-7	Родонитовая		-19.7		16.7
16	КТ-1-1	Кальцит-родонит-кварцевая		-19.1		15.6
<i>Южно-Файзулинское месторождение</i>						
17	Фз-13-97	Родохрозит-тефроит-риббит-гаусманнитовая	-44.8		16.7	
18	Фз-14-97	Родохрозит-тефроит-риббит-гаусманнитовая	-36.4		16.6	
19	Фз-22-98	Родохрозит-тефроит-риббит-гаусманнитовая	-51.4		18.3	
20	Фз-65-00	Родохрозит-тефроит-риббит-гаусманнитовая	-29.2		15.5	
21	Фз-61-00	Кариопилит-риббит-родохрозит-тефроитовая	-28.9		15.9	
22	Фз-63-00	Кариопилит-риббит-родохрозит-тефроитовая	-30.2		15.5	
23	Фз-9-97	Родохрозит-пироксмангитовая	-37.3		16.1	
24	Фз-64-00	Родохрозит-пироксмангитовая	-34.4		16.2	
25	Фз-67-00	Родохрозит-пироксмангитовая	-42.4		18.1	
26	Фз-20-98	Родохрозит-пироксмангитовая	-33.3		18.5	
27	Фз-21а-98	Родохрозит-пироксмангитовая	-33.8		18.1	
28	Фз-21б-98	Родохрозит-пироксмангитовая	-51.0		17.7	
29	Фз-50-99	Родохрозит-пироксмангит-кварцевая	-40.2		17.0	
30	Фз-68-00	Родохрозит-пироксмангит-кварцевая	-46.1		17.4	
31	Фз-66а-00	Родохрозит-кварцевая	-30.0		18.7	
32	Фз-66б-00	Родохрозит-кварцевая	-20.4		17.4	
<i>Биккуловское месторождение</i>						
33	Бк-39-01	Парсеттенсит-пумпеллиит-эпидотовая		-13.9		20.2
34	Бк-32-01	Родохрозит-кариопилит-тефроитовая	-15.1		16.6	
35	Бк-72-00	Пумпеллиит-пьемонтит-андрадит-кариопилитовая		-16.9		25.4
36	Бк-1-00	Гематит-кальцит-андрадит-кариопилитовая		-22.2		17.2
37	Бк-7-00	Гематит-кальцит-андрадит-кариопилитовая		-19.5		16.8
38	Бк-51-00	Кварц-родонит-андрадитовая		-13.7		19.5
39	Бк-77-02	Кварц-родонит-андрадитовая		-19.1		19.0
40	Бк-70-00	Кварц-родонит-андрадитовая		-15.8		19.8
41	Бк-71-00	Кварц-родонит-андрадитовая		-23.0		23.0
42	Бк-76-00	Кварц-родонит-андрадитовая		-29.3		18.1
<i>Кусимовское месторождение</i>						
43	Ку-1-99	Браунит-родонитовая	-17.4		21.0	
44	Ку-3-99	Браунит-родонитовая	-22.0		18.3	
45	Ку-4-99	Браунит-родонитовая	-20.3	-19.8	15.1	17.3
46	Ку-6-99	Браунит-родонитовая	-17.3	-17.6	15.4	15.8

Примечание. Минералы: Px – родохрозит, Кл – кальцит. Дополнительная характеристика проанализированных пород: обр. Бк-39-01 – марганцевистый туффит; образцы Бк-51-00 и Бк-77-02 – существенно андрадит-родонитовые участки пород; образцы Бк-70-00, Бк-71-00, Бк-76-00 – существенно родонит-кварц-андрадитовые участки пород; обр. Ку-1-99 – родонитовая порода с браунитом; обр. Ку-3-99 – участок родонитовой породы с кариопилитом; обр. Ку-4-99 – родонитовая порода, обогащенная пьемонтитом; обр. Ку-6-00 – концентрически-зональные родонит-кальцит-браунитовые стяжения (конкреции).

как правило, обладает значительно более тяжелым изотопным составом углерода, чем установленный нами. В частности, abiогенный метан из гидротерм поля Рэйнбоу в Атлантическом океане имеет $\delta^{13}\text{C}$ от -13.4 до -13.0‰ (Леин и др., 2000б). Тем не менее предположение об abiогенной природе метана нельзя исключать полностью. В его пользу свидетельствуют, например, исследования вулкана Пийпа

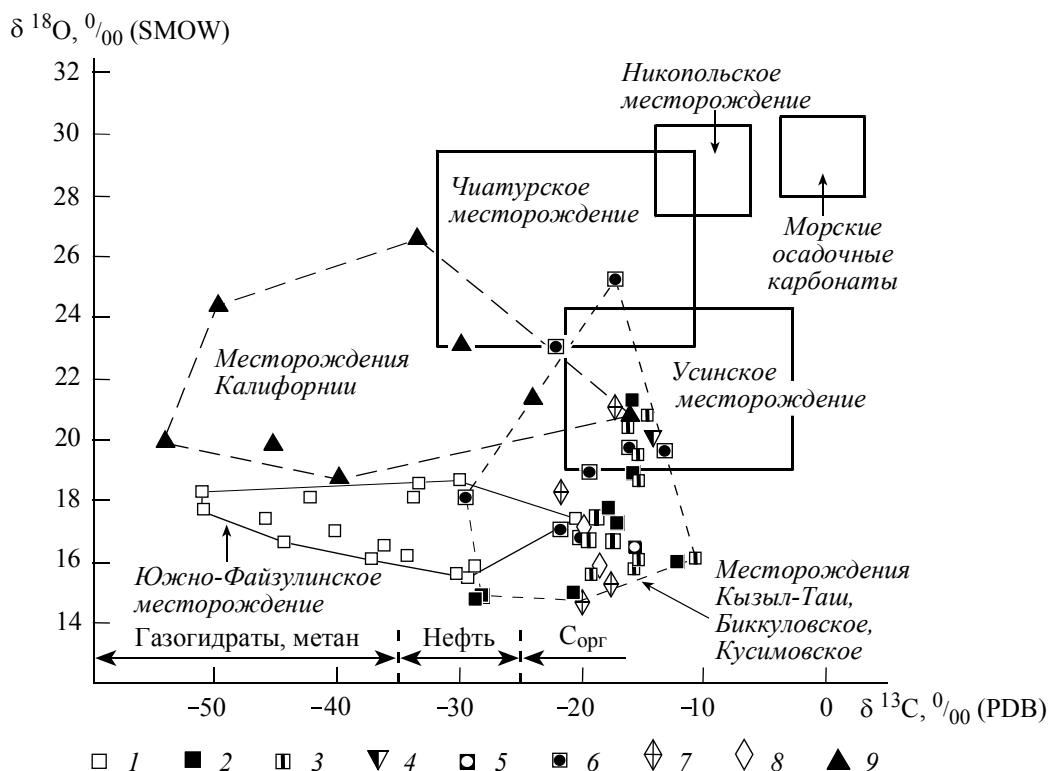


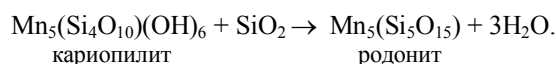
Рис. 52. Распределение величин $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в карбонатах марганцевых месторождений. Месторождения: 1 – Южно-Файзулинское; 2, 3 – Кзыл-Таш, данные для родохрозита (2) и кальцита (3); 4–6 – Биккуловское, данные для кальцита из марганцевистых туффитов (4), родохрозита (5) и кальцита (6) марганцевых пород; 7, 8 – Кусимовское, данные для родохрозита (7) и кальцита (8); 9 – францисканского комплекса Калифорнии, США. 1–8 – по В. Н. Кулешову, А. И. Брусницыну (2005); 9 – по Дж. Хейну и Р. Коски (Hein, Koski, 1987). Поля изотопных составов для морских карбонатов, а также Чиатурского, Никопольского и Усинского месторождений даны по В. Н. Кулешову (2001а).

в Беринговом море (Торохов и др., 1991). Здесь в вершинной части подводного вулканического конуса обнаружены термальные источники с выходом газов углекислотно-азотно-метанового состава, в зоне разгрузки которых происходит образование кальцита. Значения $\delta^{13}\text{C}$ для метана в данном случае составляют -48.7‰ , а для кальцитов – от -36 до -29‰ . Однако подобных примеров пока мало, и сейчас трудно судить о масштабах поступления abiогенного метана с облегченным изотопным составом углерода и его роли в формировании карбонатных (в том числе марганцевых) осадков.

Наконец, возможность выработки биогенного метана в самом осадке при микробном разложении ОВ, как это предполагается для марганцевых месторождений Калифорнии (Hein, Koski, 1987), также не может быть принята безоговорочно. Действительно, в верхних слоях илового осадка (в зоне диагенеза) при деструкции ОВ выделяется метан, за счет которого могут образовываться карбонаты с изотопно-легким углеродом. Но количества такого метана, как правило, очень мало, и оно не может обеспечить кристаллизацию больших масс карбонатов. Изотопные исследования карбонатов марганца из современных озерных, морских и океанических илов, а также из древних осадочных месторождений разного возраста (палеозойские, мезозойские и кайнозойские) не обнаруживают карбонатов, возникших за счет углерода окисленного метана. Исключением являются лишь родохрозиты Южно-Файзулинского месторождения и месторождений францисканской серии Калифорнии. Возможно, в будущем количество таких находок увеличится, и они получат адекватное объяснение.

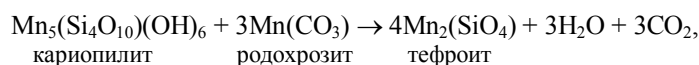
Таким образом, вопрос об источнике метана остается открытым. Но в любом случае полученные изотопные данные свидетельствуют, что на всех месторождениях Южного Урала необходимая для образования карбонатов марганца углекислота имеет биогенное происхождение. В свою очередь, высокая биологическая продуктивность среды и активное накопление ОВ в глубоководных осадках, как установлено в последние десятилетия, контролируется расстоянием от гидротермальных источников (Биология гидротермальных систем, 2002; Галкин, 2002; Пиневиц, 2005; Богданов и др., 2006, и др.). Вблизи источников геохимическая обстановка чрезвычайно благоприятна для масштабного развития микро- и макроформ бентоса, здесь развиваются так называемые «оазисы жизни». В то же время на

Однако карнопилит с кварцем могут сосуществовать только при низких температурах. С ростом температуры эти минералы вступают в реакцию с образованием пироксмангита (родонита):

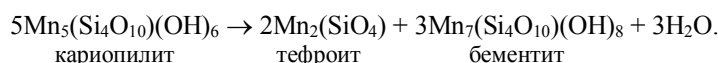


Точные *PTX*-условия протекания данной реакции пока нельзя определить методами физико-химических расчетов, поскольку для карнопилита неизвестны термодинамические константы. Но порядок температур можно оценить, опираясь на данные для железистого аналога карнопилита – гриналита. Согласно экспериментальным и расчетным данным, ассоциация гриналита с кварцем устойчива при температуре не выше 150 °С (Flaschen, Osborn, 1957; Grubb, 1971; Evans, Guggenheim, 1988; Rasmussen e. a., 1998, и др.). Видимо, близкими значениями ограничивается и существование карнопилит-кварцевого парагенезиса. Во всяком случае, к *PT*-условиям пренит-пумпеллиитовой фации парагенезис карнопилита с кварцем теряет свою стабильность и вытесняется ассоциациями карнопилит + пироксмангит (родонит) и пироксмангит (родонит) + кварц. Однако сказанное относится только к наиболее распространенному в природе карнопилиту с низкими содержаниями элементов-примесей (Fe, Mg, Al). В то же время обогащенный алюминием, железом и магнием карнопилит не реагирует с кварцем, как минимум, до температур порядка 200–260 °С. Ярким примером этой закономерности служат породы Южно-Файзулинского месторождения.

Помимо взаимодействия с кварцем, для карнопилита характерны и другие преобразования. В частности, хорошо фиксируется кристаллизация в карнопилитовой матрице радиально-лучистых сростков тефроита. Этот процесс мог осуществляться либо в результате взаимодействия карнопилита с тонкодисперсными включениями родохрозита:



либо при разложении непосредственно карнопилита, например по схеме



Процесс разложения карнопилита с образованием тефроита (и предположительно бементита) нам удалось воспроизвести экспериментально (Брусницын, Кольцов, Калинина, 1999). опыты проводились в реакторе с холодным затвором с экспозицией 3 суток под давлением чистой воды 0.5 кбар при температурах 450, 400, 350 и 300 °С. В качестве исходного материала был выбран карнопилит из месторождения Кызыл-Таш (Южный Урал), химический состав которого приближается к теоретическому составу этого минерала (см. анализ 1 в табл. 25). Минеральный состав каждой пробы до и после эксперимента контролировался методом рентгенофазового анализа. Распад карнопилита и кристаллизация тефроита зафиксированы во всех опытах. Следовательно, температурная граница устойчивости химически чистого карнопилита находится ниже 300 °С. Полученное значение хорошо согласуется с данными по устойчивости железистого аналога карнопилита (гриналита), верхняя температура устойчивости которого равна 260 °С (Rasmussen e. a., 1998).

Петрографические наблюдения показывают также, что в ходе реакций с участием карнопилита образуются риббит, андрадит, спессартин, эпидот, йогансенит, манганпиромалит и другие минералы. При *PT*-параметрах пренит-пумпеллиитовой фации карнопилит может сосуществовать практически со всеми «типично метаморфическими» силикатами марганца. Но одновременно в породах все еще сохраняются реликты исходного субстрата – диагенетического неотокита. Скорее всего, это обусловлено кинетическими факторами, которые в условиях низких температур сдерживают протекание реакций минералообразования. Поэтому даже геологически значимого отрезка времени не хватает для полного уничтожения следов присутствия в исходном осадке стекловатой марганцевой фазы.

При еще более высоких температурах карнопилит вытесняется ассоциацией пироксмангита (и/или родонита) с тефроитом:



Парагенезис пироксмангит (± родонит) + тефроит типичен для марганцевых отложений, испытавших зеленосланцевый и более глубокий метаморфизм (Брусницын, 1998, 2000, 2007, и др.).

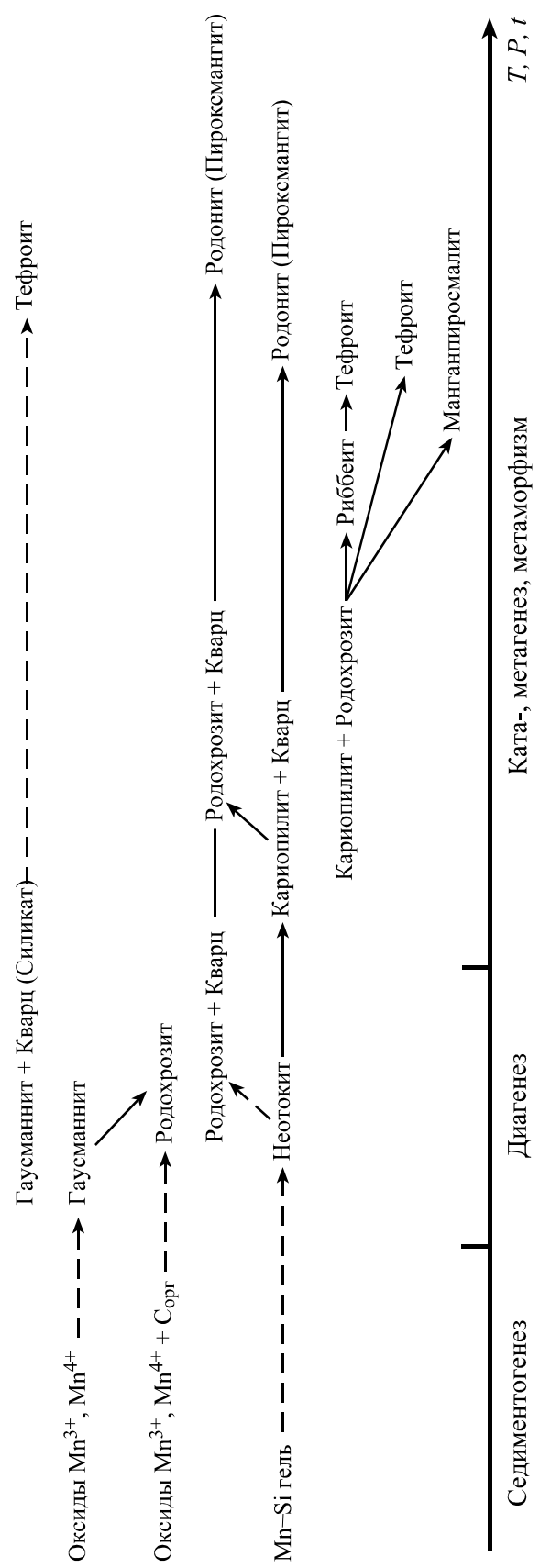


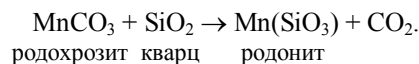
Рис. 53. Схема некоторых постседиментационных преобразований минералов в марганцевых отложениях, содержащих биогенное вещество (составлена на основе изучения пространственно-возрастных взаимоотношений между минералами основной массы оксидно-карбонатно-силикатных метаманганолитов) Стрелками показаны реально наблюдаемые фазовые переходы, пунктирными – предполагаемые. Стрелки направлены от исходного минерала к конечному.

В целом в результате обобщения всех минералогических наблюдений восстанавливается цепочка преобразования марганец-кремнистого вещества по мере роста *PT*-параметров (рис. 53). Основные ее звенья таковы: в осадке присутствовала гелеобразная Mn–Si фаза, при ее литификации на стадии диagenеза формировался 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.

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 исходного такого протолита и условия его накопления пока еще плохо изучены. Однако минералогические данные со всей определенностью указывают на возможность его существования. Во-вторых, очевидно, что образование многих силикатов марганца происходит за счет последовательной трансформации именно Mn–Si протолита. 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 \pm родонит) и высокотемпературную тефроит-пироксмангитовую \pm родонит фации. *PT*-границы первой из них в первом приближении соответствуют цеолитовой и пренит-пумпеллитовой фациям метавулканитов, второй – зеленосланцевой и более глубоким фациям.

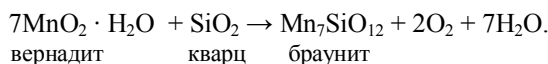
Помимо наличия в породах кариопилита, а также тесно ассоциирующих с ним гидратированных силикатов (парсеттенсита, баннистерита, клинохлора и др.), к признакам низкоградного метаморфизма марганцевых отложений относятся также следующие: 1) присутствие в породах йогансенита: экспериментальные исследования (Angel, 1984) показали, что при $P = 3$ кбар $T < 350$ °C, а при $P = 2$ кбар $T < 320$ °C; при тех же давлениях, но больших температурах на месте йогансенита должен образовываться его полиморфный аналог – бустамит (рис. 54); 2) наличие в породах минералов группы пумпеллита (Schiffman, Liou, 1983; Liou e. a., 1985; Минералы, 1996); 3) преимущественно тонкозернистое строение пород, сохранение реликтов типично седименто-диагенетических текстур и структур, наличие хорошо сохранившихся и легко диагностируемых реликтов микро- и макрофауны.

Трансформация Mn–Si субстрата – не единственный путь образования метаморфогенных силикатов марганца. В изученных породах иногда проявлены признаки замещения родохрозита с возникновением пироксмангита (родонита):



Данный процесс особенно хорошо выражен в яснополосчатых рудах Южно-Файзулинского месторождения. В некоторых случаях родохрозит здесь сохраняется только внутри слоев новообразованного пироксмангита в виде изолированных от кварца изометричных или неправильных по форме реликтовых обособлений. При этом сами кристаллы пироксмангита (родонита) содержат большое количество включений как родохрозита, так и кварца.

Кристаллизация браунита в оксидно-силикатных породах, скорее всего, осуществляется в ходе реакции исходно-осадочных оксидов марганца с кварцем, например, по схемам типа



Выполнение браунитом хорошо диагностируемых и слабдеформированных раковин радиолярий свидетельствует о том, что его формирование происходило уже на ранних стадиях литогенеза, вероятно, при диа- или катагенезе осадка. Содержащие браунит неметаморфизованные марганцевые отложения известны, например, в Южной Африке (Miyano, Beukes, 1987; Gutzmer, Beukes, 1996; Gutzmer e. a., 2002).

Физико-химический анализ минеральных равновесий

Помимо температуры и давления минеральный состав метаморфизованных марганцевых отложений контролируется содержаниями кислорода и углекислоты в поровом растворе. Существующий банк экспериментальных данных, а также результаты качественных и количественных термодинами-

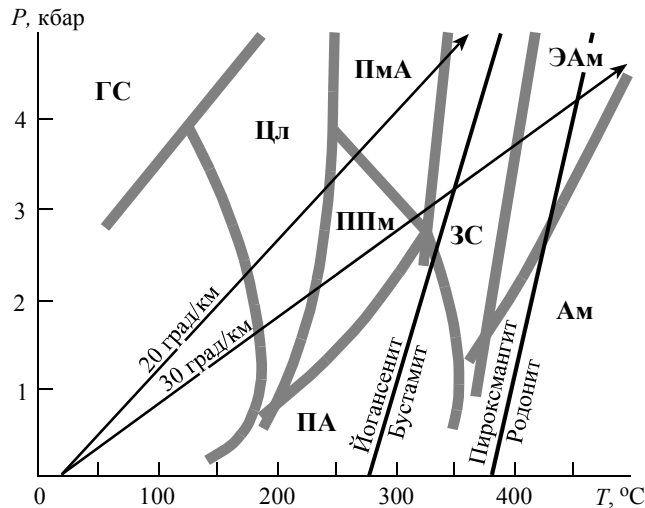


Рис. 54. Положения линий равновесия йогансенит–бустамит (Angel, 1984) и пироксмангит–родонит для бескальциевого соединения $MnSiO_3$ (Maresh, Mottana, 1976) Буквами обозначены фации регионального метаморфизма (Liou e. a., 1985): Цл – цеолитовая, ППм – пренит-пумпеллитовая, ПА – пренит-актинолитовая, ПмА – пумпеллит-актинолитовая, ЗС – зеленосланцевая, ЭАм – эпидот-амфиболитовая, Ам – амфиболитовая, ГС – голубосланцевая.

ческих расчетов позволяют оценить значение отдельных минералов и их ассоциаций как индикаторов P - T - X -параметров метаморфизма.

Минеральные равновесия в марганцевых системах. Система $Mn-Si$. В рамках данной системы удается моделировать взаимоотношения между главными породообразующими минералами марганцевых пород и руд. Поэтому ее изучению традиционно уделяется наибольшее внимание (Huebner, 1967, 1969; Peters, 1971; Peters e. a., 1973; Candia e. a., 1975; Dasgupta, Manickavasagam, 1981; Abs-Wurmbach e. a., 1983; Mottana, 1986; Miyano, Beukes, 1987; Abrech, 1988; Ashley, 1989; Dasgupta e. a., 1989б; Robie e. a., 1995; Dasgupta, 1997; Mancini e. a., 2000; Казаченко, Киселев, 2004; Перова, 2004; Брусницын, 2006, 2007). Диаграмма T - $\lg f_{O_2}$ для этой системы приведена на рис. 55, а. Более сложный вариант той же диаграммы, учитывающий взаимоотношения не только между марганцевыми, но и другими минералами, показан на рис. 55, б.

Анализ такой диаграммы показывает, что в качестве универсальных индикаторов фугитивности кислорода целесообразно использовать браунит и тефроит. Оба минерала относятся к числу широко распространенных, но образуются в разных условиях: браунит при высоких значениях f_{O_2} в поровом растворе, тефроит – при низких. Вместе они встречаются крайне редко. Соответственно участки диаграммы, содержащие браунит, характеризуют условия образования «окисленных» оксидно-силикатных пород, а тефроит – «восстановленных» оксидно-карбонатно-силикатных. Гаусманнит и родонит могут встречаться совместно и с браунитом, и с тефроитом. Но основной объем поля стабильности родонита (пироксмангита) находится в области низкой f_{O_2} , потому ассоциация пироксеноидов с тефроитом и сопутствующими ему минералами более характерна. Присутствие в породах других фаз позволяет уточнить величину их формирования. В этом плане особенно информативны парагенезисы типа оксид марганца + силикат: манганозит + тефроит, гаусманнит + тефроит, гаусманнит + браунит, биксбиит + браунит и пирролизит + браунит. Но такие парагенезисы редки, поскольку формируются лишь в максимально обогащенных марганцем участках залежи. Напротив, ассоциации типа кварц + силикат являются «свонными», устойчивыми в очень широком диапазоне условий. Например, парагенезисы кварц + браунит и кварц + родонит/пироксмангит вместе перекрывают практически все поле диаграммы. На диаграмме видно также, что чем шире отношения $Mn/(Mn+Si)$ в породах, тем более точно можно определить условия ее образования.

Большинство линий буферных реакций с участием минералов железа находится ниже линий равновесия с участием марганцевых фаз (рис. 55, б). Только линия магнетит/гематитового буфера располагается над линией манганозит/гаусманнитового буфера. Поэтому в большинстве марганцевых пород типичным минералом железа должен быть гематит, что и наблюдается в действительности. Появление магнетита происходит значительно реже и свидетельствует о резко восстановительном характере среды минералообразования. Совместное нахождение в породах магнетита и гаусманнита (например, в породах месторождения Кызыл-Таш) позволяет ограничить вероятный разброс f_{O_2} до весьма узкого интервала.

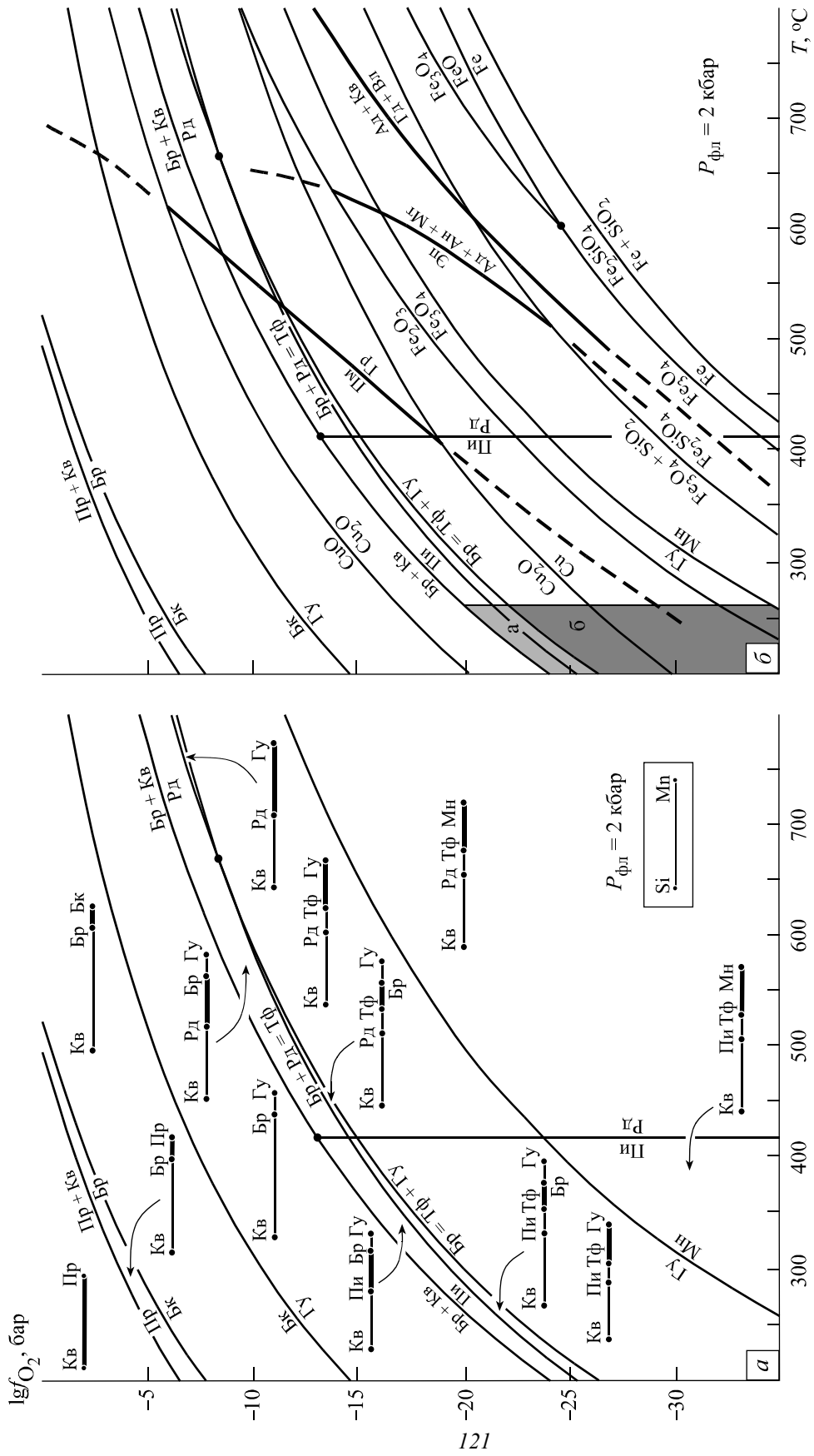


Рис. 55. T - $\lg f_{O_2}$ диаграммы минеральных равновесий

Минералы: Пир – пирролизит, Бк – биксбит, Гу – гаусманит, Тф – тефроит, Кв – кварц, Мг – магнетит, Пм – пьомонит, Гр – гроссулар, Эл – эпидот, Ад – андралит, Ан – анортит, Гд – геленберит, Вл – воластонит. Серыми полями показаны T - $\lg f_{O_2}$ поля стабильности минеральных ассоциаций метаманганолитов Южного Урала: а – оксидно-силикатных, б – оксидно-карбонатно-силикатных. Линии равновесий с участием минералов марганца, железа и меди даны по А. И. Брусицкому (2007), с участием пьомонита и эпидота – по М. Кескинену, Ю. Лио (Keskinen, Liou, 1979, 1987), с участием андралита – по В. Густафсону (Gustafson, 1974) и Ю. Лио (Liou, 1974).

Вхождение значительных количеств железа в состав тефроита возможно только в небольшом диапазоне условий: при очень низких значениях f_{O_2} в пределах области стабильности фаялита $Fe_2(SiO_4)$. Отсюда понятно, почему тефроит в подавляющем большинстве месторождений характеризуется мизерными примесями железа, даже при значительном содержании этого элемента в породе. Такой безжелезистый тефроит образуется при фугитивности кислорода, превышающей уровень устойчивости фаялитового компонента. Находки же обогащенного железом тефроита («кнебелита») служат признаком экстремально малых значений f_{O_2} в поровом растворе (см., например: Bhattacharyya, 1986; Faryad, 1994; Mukhopadhyay e. a., 2002, и др.).

Удобным индикатором условий метаморфизма марганцевоносных отложений является самородная медь, которая в небольших количествах установлена на многих месторождениях (Кулиш, Кулиш, 1974; Kawachi e. a., 1983; Erd, Ohashi, 1984; Рой, 1986; Cabella e. a., 1991; Marchesini, Ragano, 2001; Брусницын и др., 2003, и др.). Линия Cu/Cu_2O буфера находится в поле стабильности родонита/пироксмангита и тефроита, выше линий MnO/Mn_2O_3 и Fe_3O_4/Fe_2O_3 буферов. Поэтому появление в рудах меди не противоречит существованию в породах минералов трехвалентного марганца и железа. Присутствие меди дает возможность конкретизировать верхний предел f_{O_2} формирования «восстановленных» ассоциаций марганцевых пород. Но еще более информативна ассоциация меди с гематитом и/или гаусманнитом, поскольку эти минералы могут сосуществовать в узком диапазоне условий. В то же время устойчивые при более высокой фугитивности кислорода оксиды меди (куприт и тенорит) менее показательны в генетическом отношении. В марганцевых отложениях их появление связано не столько с процессами метаморфизма, сколько с гипергенным замещением металлической меди. Если же и метаморфизм протекает при высоких f_{O_2} , то медь, как правило, формирует не самостоятельные фазы, а в качестве изоморфной примеси входит в состав браунита вплоть до образования его медного аналога – абсвурмбахита $Cu^{2+}Mn^{3+}_6SiO_{12}$. Отметим также, что наличие в метаморфизованных отложениях самородной меди дополнительно указывает на очень низкую активность серы в поровых растворах. В противном случае вместо меди кристаллизуются сульфиды, прежде всего халькопирит.

PTX -условия образования пьомонтита $Ca_2Mn^{3+}Al_2(Si_3O_{12})(OH)$ и эпидота $Ca_2Fe^{3+}Al_2(Si_3O_{12})(OH)$ экспериментально изучены М. Кескинемом и Ю. Лио (Keskinen, Liou, 1979, 1987). Согласно их данным, пьомонтит устойчив при высокой f_{O_2} и относительно низких температурах. Причем чем выше температура, тем более высокая концентрация кислорода требуется для существования этого минерала. По сравнению с пьомонтитом поле стабильности эпидота смещено в сторону более низких значений f_{O_2} и высоких температур. Соответственно минералы промежуточного состава будут кристаллизоваться в диапазоне условий между линиями реакции разложения химически чистых пьомонтита и эпидота. То есть замещение марганца железом ($Mn^{3+}_{VI} \leftrightarrow Fe^{3+}_{VI}$) существенно расширяет область стабильности пьомонтита.

Экспериментальные данные в целом хорошо согласуются с минералогическими наблюдениями. Действительно, при одних и тех же PT -параметрах метаморфизма пьомонтит с очень низким содержанием железа обычно встречается в «окисленных» породах, где тесно ассоциирует с браунитом, а эпидот – в безбраунитовых «восстановленных» породах совместно с родонитом, тефроитом, андрадитом и др. Эта закономерность четко проявлена, например, на изученных нами марганцевых месторождениях Южного Урала. Отмечалась она также на месторождениях Иберийского пояса в Испании (Jimenez-Millan, Velilla, 1993) и в других регионах. Необходимо также подчеркнуть, что максимально обогащенный трехвалентным марганцем пьомонтит встречается довольно редко, типичными для марганцевых отложений являются пьомонтит с сопоставимыми количествами Mn^{3+} и Fe^{3+} или даже марганцевый эпидот, в котором заметно преобладает железо. Область стабильности таких «стандартных эпидотов» распространяется практически на весь диапазон PTX -условий низкоградного метаморфизма. В результате присутствие марганцевого эпидота указывает на относительно низкую температуру метаморфизма, но мало информативно для определения фугитивности кислорода.

В координатах $T-lg f_{O_2}$ андрадит имеет очень широкое поле стабильности (Gustafson, 1974; Liou, 1974). Поэтому широкое развитие андрадита в слабометаморфизованных марганцевых отложениях вполне закономерно, но в данном случае этот минерал не является индикатором фугитивности кислорода.

В модельной $Mn-Si$ системе не затрагивался один из главных минералов слабометаморфизованных марганцевых пород – кариопилит, поскольку для него в настоящее время нет термодинамических данных. Однако, принимая во внимание значение этого минерала как индикатора низких температур, целесообразно хотя бы на качественном уровне рассмотреть равновесия с его участием. Диаграмма фазовых равновесий $T-lg f_{O_2}$ с участием химически чистого кариопилита показана на рис. 56. На ней видно, что кариопилит может сосуществовать с браунитом, однако поле стабильности этой ассоциации очень узкое. Отсюда ее находки в природе достаточно редки. Например, на Южном Урале, несмотря

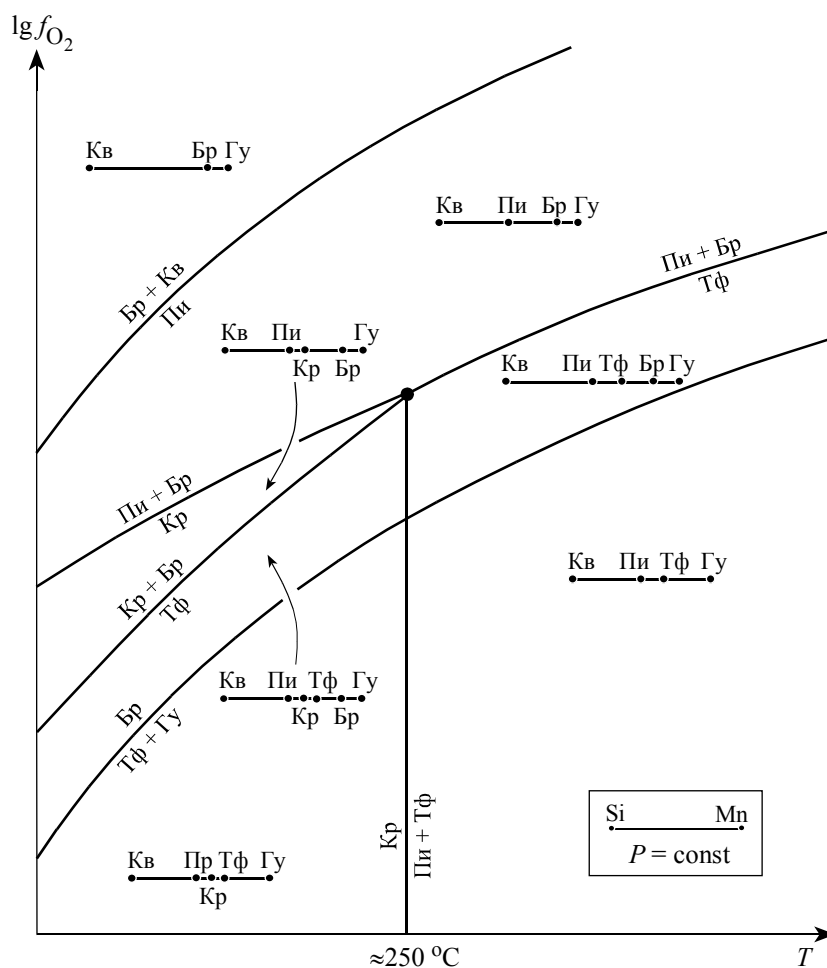


Рис. 56. Качественная T - $\lg f_{O_2}$ диаграмма для части системы Mn-Si с участием кариопилита
 Минералы: Бр – браунит, Пи – пирохсмангит, Тф – тефроит, Кр – кариопилит, Гу – гаусманнит, Кв – кварц.

на широкое развитие «окисленных» оксидно-силикатных пород, ассоциация кариопилита с браунитом установлена только на Кусимовском месторождении и лишь в составе редких даже для данного объекта браунит-родонитовых агрегатов. В то же время в области низких значений f_{O_2} поле стабильности кариопилита ничем не ограничено. Потому постоянное присутствие кариопилита в составе «восстановленных» оксидно-карбонатно-силикатных пород вполне закономерно, здесь это один из породообразующих минералов.

С помощью модельной диаграммы T - $\lg f_{O_2}$ фугитивность кислорода в процессе метаморфизма марганцевоносных осадков Южного Урала оценивается следующими значениями: для оксидно-силикатных пород $f_{O_2} = 10^{-20}$ – 10^{-27} бар, а для оксидно-карбонатно-силикатных – $f_{O_2} = 10^{-27}$ – 10^{-35} бар.

Широкое распространение в марганцевоносных метаосадках карбонатов указывает на то, что устойчивость различных минеральных ассоциаций здесь зависело не только от температуры, давления и фугитивности кислорода, но и от концентраций углекислоты в поровом растворе. Особенно значимым влияние f_{O_2} было при формировании «восстановленных» оксидно-карбонатно-силикатных пород.

Для системы Mn-Si в генетическом отношении наиболее интересно рассмотреть минеральные равновесия с участием восьми главных минералов марганцевоносных метаосадков: неотокита, кариопилита, пирохсмангита, тефроита, риббеита, родохрозита, гаусманнита и кварца. Но 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.

Построенная по методу Скрейнемакерса–Коржинского (Коржинский, 1973; Kerrik, 1974; Булах, Кривовичев, 1985; Жариков, 2005) модельная диаграмма T - f_{CO_2} приведена на рис. 57. Ключевыми на ней являются три реакции, последовательно протекающие при постепенном возрастании температуры

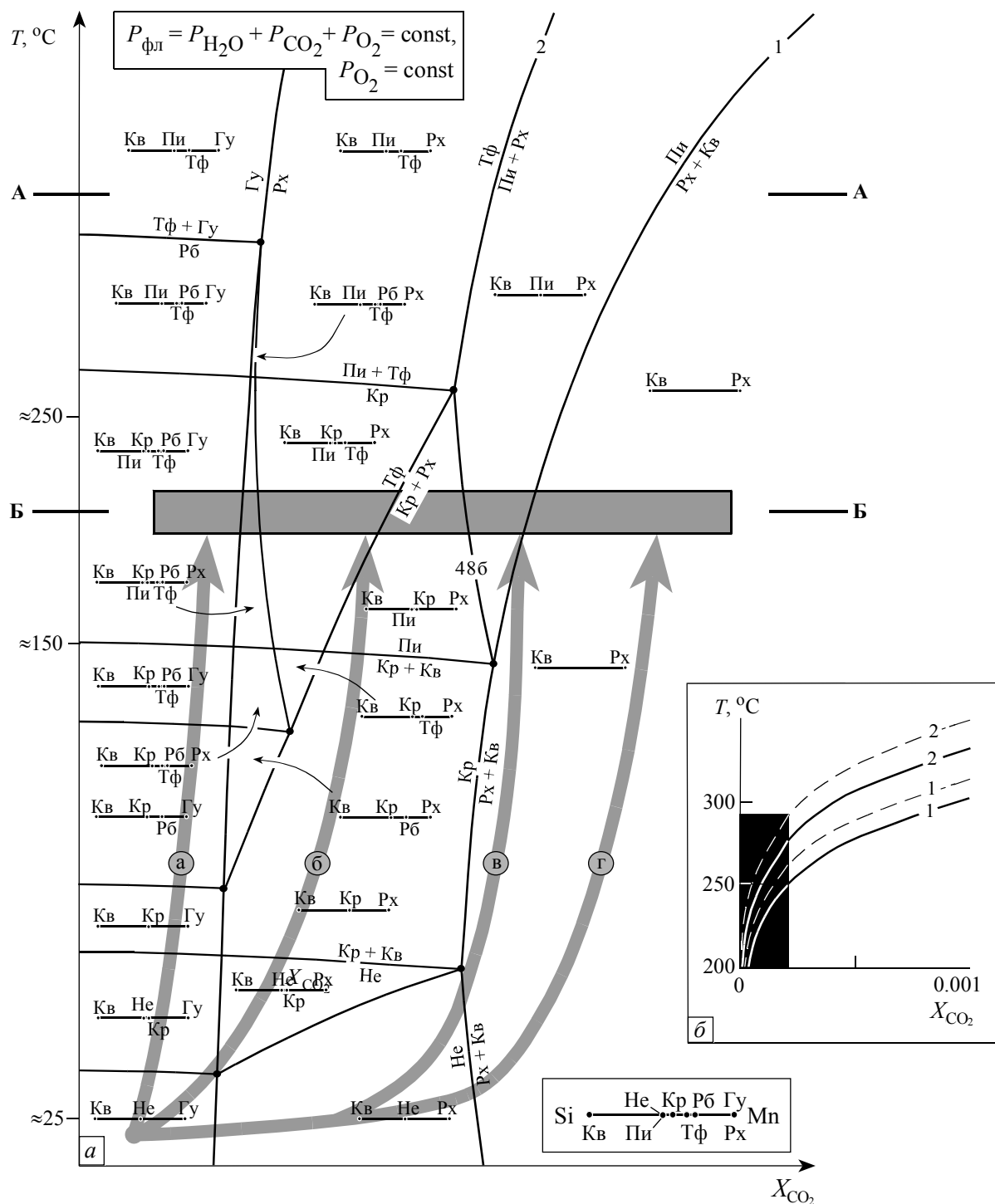


Рис. 57. $T-X_{\text{CO}_2}$ диаграмма минеральных равновесий в системе Mn-Si

a – качественная диаграмма для полной системы, *б* – количественный расчет положения линий реакции 1 и 2 (сплошными линиями показаны положения линий при $P = 2$ кбар, пунктирными – при $P = 3$ кбар. Черным прямоугольником выделена область диаграммы на рис. 57, *a*). *Минералы*: He – неотокит, Кр – кариопилит, Пи – пироксмангит, Тф – тефроит, Рб – риббеит, Рх – родохрозит, Гу – гаусманнит, Кв – кварц. Стрелками *a*, *б*, *в* и *г* показаны варианты процессов минералообразования в отложениях с различным содержанием ОВ (объяснение в тексте). Отрезками А-А и Б-Б отмечены температурные уровни диаграмм $\lg f_{\text{O}_2}$ – $\lg f_{\text{CO}_2}$ на рис. 58 и 59 соответственно.

и разграничивающие важнейшие стадии литогенеза (Брусницын, 2006). Первая – это реакция разложения неотокиита на кварц и кариопилит; она отвечает верхней температурной границе диагенеза. Вторая – реакция кариопилита с кварцем, образующая пироксмангит. Выше линии этой реакции в породе существуют все метаморфогенные силикаты марганца. Третья – реакция разложения карио-

пилита на тефроит и пироксмангит – соответствует переходу от ассоциаций слабометаморфизованных 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 ($X_{\text{Mn}} = \text{Mn}/[\sum_{\text{катионов}}]$), 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 максимальных значениях X_{CO_2} в породах развивается ассоциация родохрозита с кварцем, типичная для многих марганцевых месторождений. Парагенезис родохрозит + кварц устойчив в очень широком диапазоне температур, образование за его счет пироксмангита происходит при более высоких температурах, чем за счет реакций с участием кариопилита. Причем с ростом X_{CO_2} равновесие родохрозит + кварц = пироксмангит смещается в область еще больших температур. 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. 57, 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 Южном Урале это особенно четко видно на примере Южно-Файзулинского месторождения. В пределах единого рудного пласта здесь сосуществуют ассоциации родохрозита с гаусманнитом, родохрозита с разнообразными силикатами, а также 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 марганцевого 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 ОВ. То есть, с точки зрения физической химии, углекислота в данном случае проявляла свойства инертного компонента. Такой вывод справедлив и для других марганцевых месторождений Южного Урала, а ранее он был обоснован нами и для объектов Среднего Урала, метаморфизованных в условиях зеленосланцевой фации (Брусницын, 2000).

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 ОВ (и, следовательно, низких 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 содержанием ОВ, 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. Образование силикатов (пироксмангита, тефроита и др.) в таком варианте возможно только при достаточно высоких 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 указанных вариантов и создает наблюдаемое минералогическое разнообразие марганцевых руд.

Поскольку возникновение 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 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} .

В завершении анализа минеральных равновесий в системе Mn–Si рассмотрим зависимость минеральных ассоциаций в системе Mn–Si от концентраций кислорода и углекислоты при постоянных температуре и давлении.

Для высоких температур, при которых кариопилит неустойчив, $\lg f_{\text{O}_2} - \lg f_{\text{CO}_2}$ диаграмму удастся рассчитать методом количественных термодинамических расчетов (рис. 58). По своей сути она является вертикальным сечением предыдущей $T - X_{\text{CO}_2}$ диаграммы (см. рис. 57) по линии, отмеченной буквами А–А. Вариант $\lg f_{\text{O}_2} - \lg f_{\text{CO}_2}$ диаграммы для низких температур, когда кариопилит еще сохраняется в породах (на $T - X_{\text{CO}_2}$ диаграмме это сечение обозначено буквами Б–Б) удастся построить только на качественном уровне (рис. 59).

Анализ $\lg f_{\text{O}_2} - \lg f_{\text{CO}_2}$ диаграмм подтверждает полученные ранее выводы и, кроме того, дополняет их новыми данными, которые характеризуют прежде всего условия сосуществования родохрозита с оксидами марганца, а также с браунитом. Так, например, видно, что парагенезис родохрозита с пиролюзитом возможен только при очень высоких концентрациях кислорода в среде и еще больших – углекислоты. Такое сочетание параметров практически невероятно, во всяком случае, при метаморфогенных процессах оно нигде не реализуется. Поэтому сингенетичные сростки пиролюзита с родохрозитом в природе не известны. Аналогично, парагенезис родохрозита с биксбиитом относится к числу «запрещенных» для метаморфических пород. В то же время условия для сосуществования родохрозита с гаусманнитом и манганозитом (низкая f_{O_2} и умеренно низкая f_{CO_2}) вполне приемлемы для метаморфизованных и других типов марганцевых залежей. Отсюда широкое распространение данных ассоциаций, особенно первой, на многих месторождениях.

Поле стабильности ассоциации родохрозита с браунитом расположено в верхней, правой части $\lg f_{\text{O}_2} - \lg f_{\text{CO}_2}$ диаграмм. Оно вытянутое по оси кислорода, но узкое по оси углекислоты: уже при незначительных изменениях f_{CO_2} в растворе либо браунит разлагается на кварц и родохрозит, либо родохрозит переходит в гаусманнит. Помимо того, сосуществование родохрозита с браунитом возможно лишь при максимальных значениях отношения $\text{Mn}/(\text{Mn}+\text{Si}) \geq 0.88$, которое трудно реализуется в природе. Всем этим обусловлена большая редкость находок родохрозит-браунитовых сростков. Но тем не менее они все же установлены на ряде объектов, в частности на Кусимовском месторождении Южного Урала. В подобных случаях браунит всегда является резко преобладающим минералом, а родохрозит образует в нем единичные вкрапленники, появление которых связано с местными, узко локализованными повышениями f_{CO_2} в поровом растворе.

Нижняя часть $\lg f_{\text{O}_2} - \lg f_{\text{CO}_2}$ диаграммы иллюстрирует условия устойчивости ассоциаций оксидно-карбонатно-силикатных пород. Здесь важно, что область стабильности ассоциации родохрозит + тефрит намного шире поля развития парагенезиса родохрозита с пироксмангитом. Следовательно, первая из этих ассоциаций должна быть более распространена в природе, чем вторая. Многочисленные эмпирические факты подтверждают данное заключение.

Система Ca–Mn–Si. Она позволяет уточнить условия образования цепочечных силикатов марганца: пироксмангита $\text{MnMn}_6(\text{Si}_7\text{O}_{21})$, родонита $\text{CaMn}_4(\text{Si}_5\text{O}_{15})$ и йогансенита $\text{CaMn}(\text{Si}_2\text{O}_6)$.

В предыдущей системе пироксмангит и родонит были приняты как полиморфные модификации бескальциевого соединения $\text{Mn}(\text{SiO}_3)$, устойчивые при низких и высоких температурах соответственно. Однако даже беглый анализ эмпирического материала показывает, что это допущение является довольно грубым. Действительно, если бы состав марганцевых пироксеноидов реально отвечал соединению $\text{Mn}(\text{SiO}_3)$, то, согласно экспериментальным данным (Maresch, Mottana, 1976), родонит должен был образовываться при PT -параметрах не ниже верхов эпидот-амфиболитовой фации (см. рис. 54). На самом же деле родонит постоянно встречается в отложениях, претерпевших значительно менее интенсивный метаморфизм. Это обусловлено тем, что, помимо температуры и давления, возможность развития пироксеноидов контролируется наличием в системе кальция, присутствие которого существенно расширяет PTX -диапазон стабильности родонита.

К сожалению, в настоящее время для кальциевого родонита нет надежных термодинамических констант. Потому анализ фазовых равновесий в системе Ca–Mn–Si приходится проводить на качественном уровне.

Как видно на $T - \lg f_{\text{O}_2}$ диаграмме (рис. 60, а), по отношению к бескальциевому пироксеноиду (пироксмангиту) поле устойчивости родонита смещено в сторону больших температур и фугитивности кислорода. Один из самых распространенных в марганцевых породах парагенезисов браунит + кварц + родонит стабилен выше линии моновариантного равновесия браунита с кварцем и пирокс-

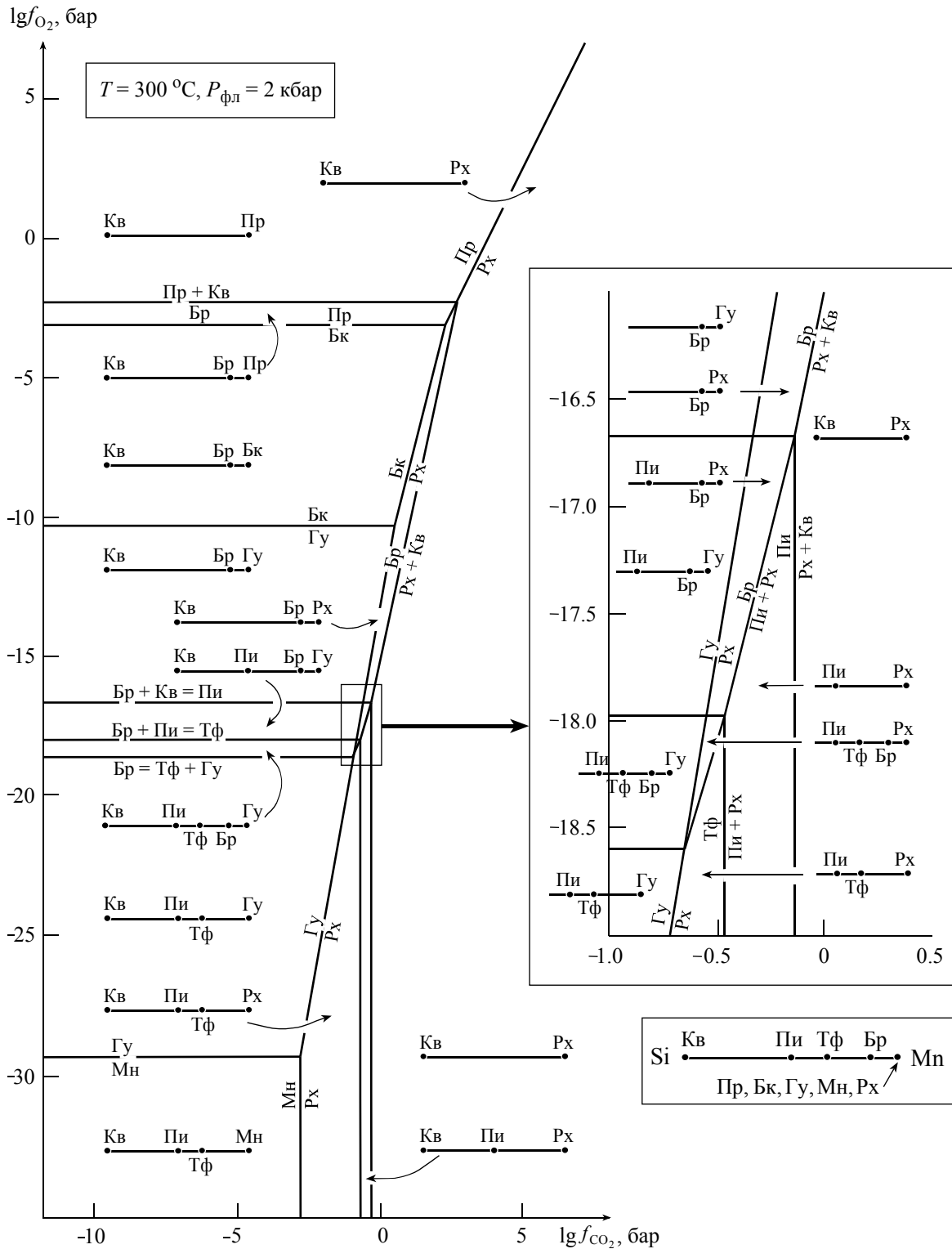


Рис. 58. $\lg f_{O_2}$ – $\lg f_{CO_2}$ диаграмма минеральных равновесий в системе Mn–Si (высокотемпературный вариант системы без участия карнопилита)

Минералы: Пр – пиролюзит, Бк – биксбиит, Гу – гаусманнит, Мн – манганозит, Бр – браунит, Пи – пироксмангит, Тф – тефроит, Кв – кварц, Рх – родохрозит.

мангитом. То есть родонит может возникнуть при несколько более высоких значениях $\lg f_{O_2}$, чем следует из T – $\lg f_{O_2}$ диаграммы для бескальциевой бинарной системы Mn–Si (см. рис. 55). Поле стабильности йогансенита занимает правую часть диаграммы. В условиях высоких температур йогансенит

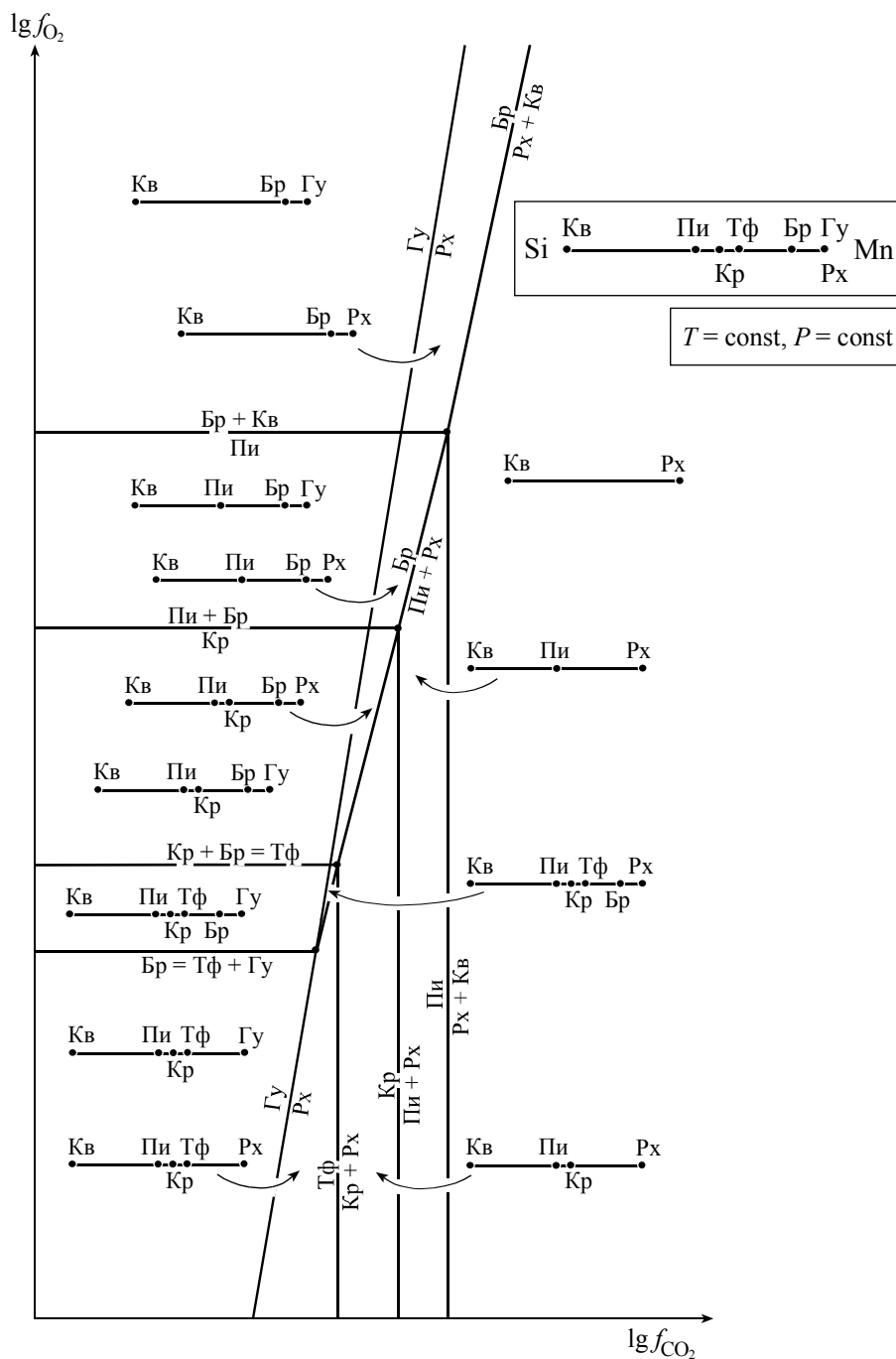


Рис. 59. Качественная $\lg f_{O_2} - \lg f_{CO_2}$ диаграмма минеральных равновесий в системе Mn-Si (низкотемпературный вариант системы с участием карипилита)

Минералы: Гу – гаусманнит, Бр – браунит, Пи – пироксмангит, Кр – карипилит, Тф – тефроит, Кв – кварц, Рх – родохрозит.

может образовываться при большей концентрации кислорода в поровом растворе, чем родонит и тем более пироксмангит. Причем с увеличением температуры возрастает и величина f_{O_2} кристаллизации пироксена. Устойчивая в таких условиях ассоциация йогансенита с браунитом и кварцем известна, например, на месторождениях Гамбатеза и Молинелло в северной Италии (Cabella e. a., 1991), параметры метаморфизма которых оцениваются как $T \approx 275^\circ C$, $P \approx 2.5$ кбар.

Отмеченные закономерности хорошо видны и на $\lg f_{O_2} - \lg f_{CO_2}$ диаграмме (рис. 60, б), но более того, на ней отражена зависимость ассоциаций Ca-Mn-Si минералов от фугитивности углекислоты. При минимальных значениях f_{CO_2} в породе могут существовать йогансенит и родонит. Увеличение

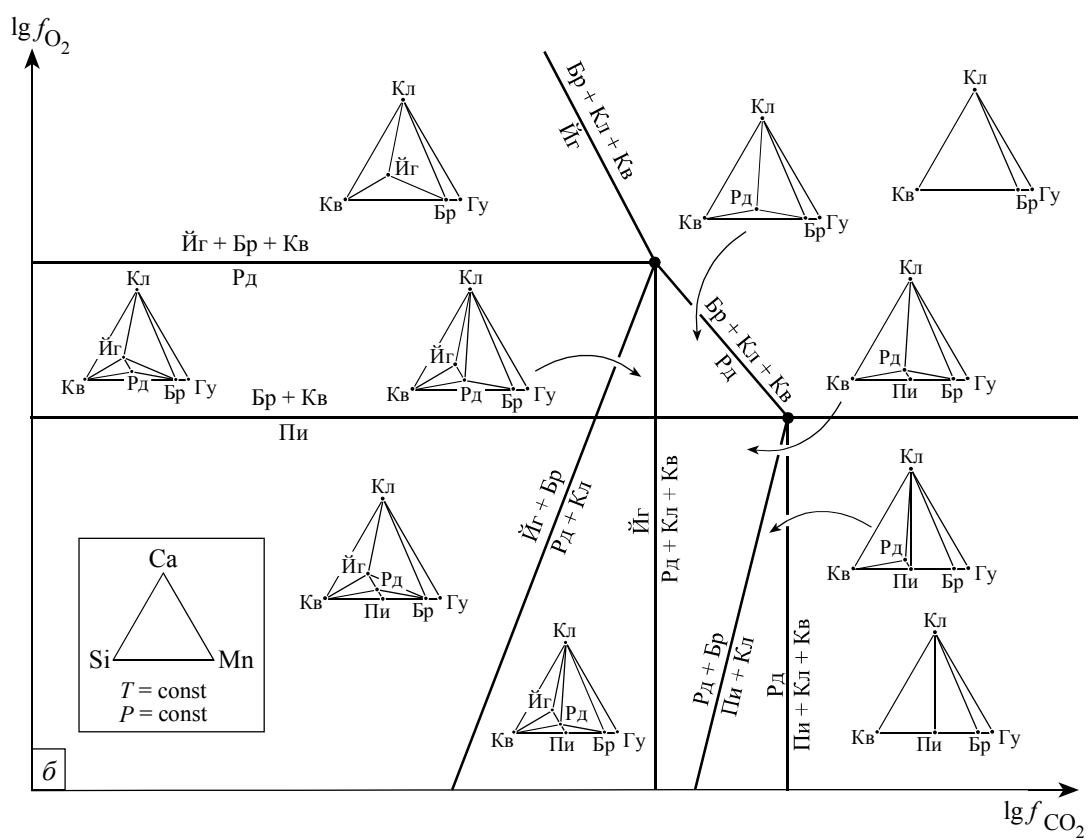
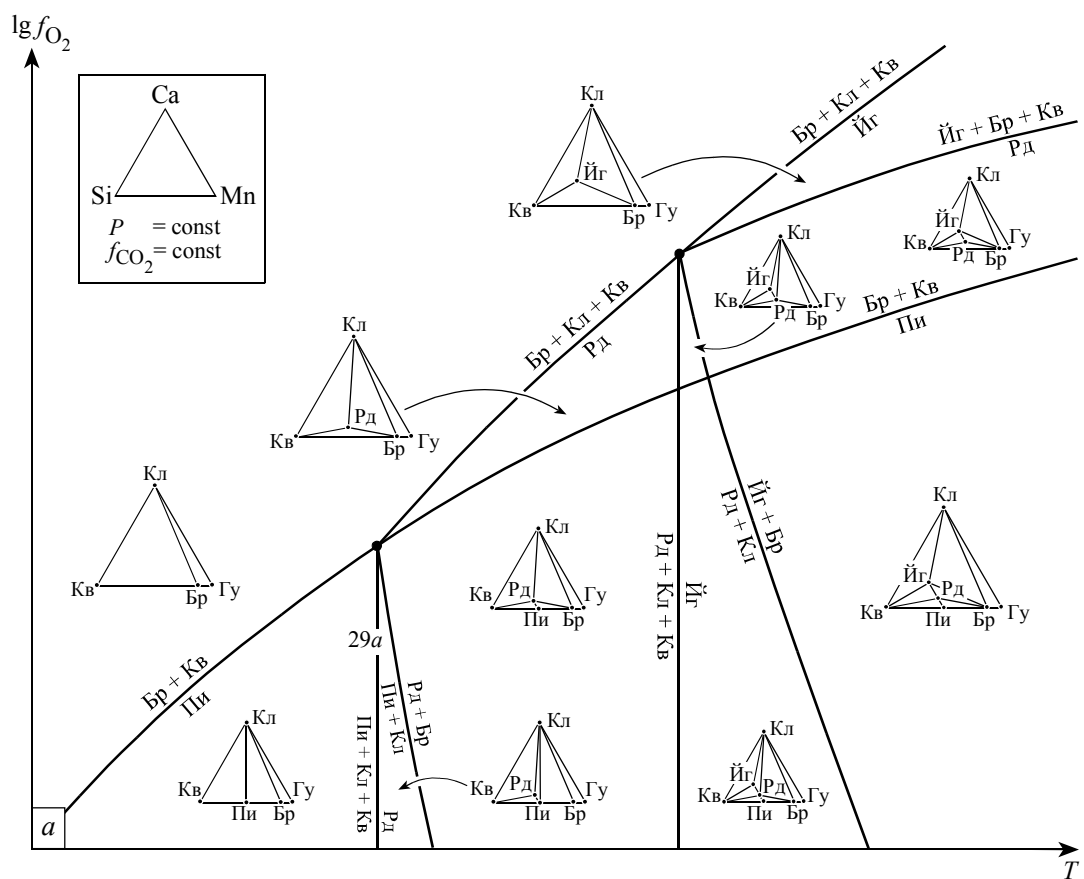


Рис. 60. T - $\lg f_{O_2}$ (а) и $\lg f_{O_2}$ - $\lg f_{CO_2}$ (б) диаграммы для системы Ca-Mn-Si
 Минералы: Гу – гаусманнит, Бр – браунит, Рд – родонит, Пи – пироксмангит, Йг – йогансенит, Кв – кварц, Кл – кальцит.

фугитивности углекислоты приводит к исчезновению сначала йогансенита, а затем и родонита, образование же пироксмангита не зависит от f_{CO_2}

Из анализа $T-\lg f_{\text{O}_2}$ и $\lg f_{\text{O}_2}-\lg f_{\text{CO}_2}$ диаграмм становится понятным, почему в метаморфизованных марганцевых породах йогансенит встречается значительно реже родонита и пироксмангита. При прочих равных условиях для появления йогансенита необходимы, с одной стороны, повышенные содержания кальция в породе ($\text{Ca}/(\text{Ca}+\text{Mn}+\text{Si}) > 0.1$), а с другой – низкие концентрации CO_2 в поровом растворе. Но сочетание таких условий весьма специфично и редко достигается. Дело в том, что в исходные отложения кальций обычно поступает совместно с углекислотой в виде кальцита. Концентрация CO_2 в находящемся в равновесии с такими отложениями поровом растворе, как правило, достаточно велика. Относительно большие величины f_{CO_2} сохраняются в процессе метаморфизма, что и препятствует образованию йогансенита. Вместе с тем для кристаллизации родонита и особенно пироксмангита не требуется ни больших количеств кальция в породе, ни слишком низких концентраций углекислоты во флюиде. Такие условия реализуются значительно чаще. Отсюда родонит и пироксмангит – типичные породообразующие минералы метаморфизованных марганцевых отложений.

Месторождения Южного Урала служат хорошей иллюстрацией вышерассмотренным закономерностям. Здесь установлены все три минерала, причем родонит широко распространен, а пироксмангит и йогансенит встречаются реже. Находки пироксмангита всегда приурочены к породам с низкими содержаниями кальция (месторождения Южно-Файзулинское, Казган-Таш, Кусимовское). С увеличением отношения $\text{Ca}/(\text{Ca}+\text{Mn}+\text{Si})$ сначала к пироксмангиту добавляется родонит, затем пироксмангит исчезает и главной становится ассоциация родонита с кальцитом и кварцем, одна из самых типичных для изученных пород. Йогансенит также обнаружен в породах, обогащенных кальцием, – на Биккуловском месторождении. Яркая специфика данного объекта заключается в высокой доле вулканогенного материала в рудоносных отложениях. В таком случае, очевидно, что большая часть кальция поступала в исходные отложения не в карбонатной, а в силикатной форме, в составе вулканогенного вещества. В то же время количество карбоната кальция в осадке, видимо, было незначительным. Иначе говоря, кальций и углекислота являлись относительно независимыми компонентами осадка. Тогда при высоких значениях $\text{Ca}/(\text{Ca}+\text{Mn}+\text{Si})$ в породе мольная доля углекислоты в растворе могла оставаться относительно низкой. Такие условия благоприятны для образования ассоциации йогансенита с родонитом или даже йогансенита с кальцитом и кварцем, как это и имеет место в действительности.

Система Mn–Al–Si. В рамках данной системы изучены условия возникновения самого распространенного Mn–Al силиката – спессартина. В метаморфизованных осадках спессартин – продукт реакций минералов глин (смектитов и/или хлоритов) с марганцевыми оксидами, карбонатами и/или силикатами. Кроме того, установлено замещение спессартином более ранних сурсассита, оттрениита и карфолита (Reinecke, 1986b; Theye e. a., 1994, 1996; Nyame, 2001).

Эксперименты по синтезу спессартина путем реакции марганцевого хлорита с кварцем показали, что при давлении 0.5 кбар температура образования граната равняется 340 °C, с повышением давления до 1 кбар она возрастает до 400 °C и далее увеличивается в пропорции 10 °C на 1 кбар (Hsu, 1968). 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 проведенных нами минералогических исследований, а также материалов по месторождениям Бельгии, Ганы, Калифорнии и других регионов (Flohr, Huebner, 1992; Theye e. a., 1996; Nyame, 2001) вытекает, что спессартин может кристаллизоваться при температурах почти на 100 °C более низких, чем предсказанные в эксперименте.

Результаты изучения влияния фугитивности кислорода на устойчивость спессартина и других минералов в системе Mn–Al–Si (Abs-Wurmbach, Peters, 1999) были обобщены нами в виде серии диаграмм состав–парагенезис (рис. 61). Эксперименты проводились при $T = 600$ °C и $P = 4$ кбар. Однако, как подчеркивали сами авторы этих исследований, полученные результаты можно экстраполировать и в области других значений PT -параметров. Действительно, многие из воспроизведенных в экспериментах ассоциаций в природе встречаются в породах самой разной степени метаморфизма – от пренит-пумпеллиитовой и голубосланцевой до гранулитовой фации.

Согласно экспериментальным данным, спессартин устойчив в широком PTX -диапазоне. В то же время другой Mn–Al минерал – галаксит – кристаллизуется только при низкой f_{O_2} . Результаты экспериментов объясняют, почему спессартин чаще всего встречается совместно с родонитом, тефроитом и кварцем, а его ассоциация с браунитом относительно редка. Дело в том, что марганцевоносные осадки характеризуются низкими содержаниями алюминия. Отношение $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Mn}+\text{Si})$ в них обычно ниже 0.1. В процессе метаморфизма таких отложений при высокой f_{O_2} алюминий концентрируется преимущественно в составе браунита, который может содержать до 15 мол.% $\text{MnAl}_6\text{SiO}_{12}$. Для образования

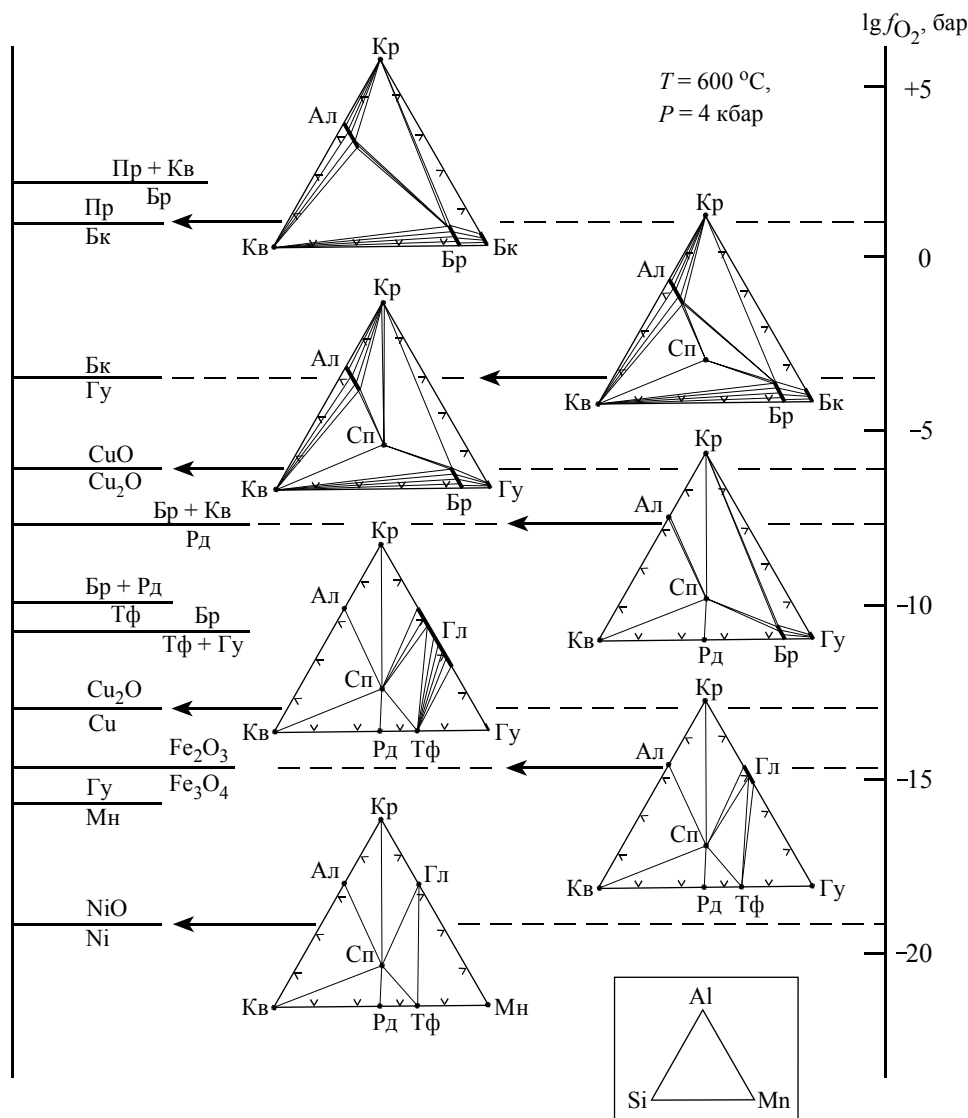


Рис. 61. Зависимость минеральных парагенезисов в системе Mn–Al–Si от фугитивности кислорода (по материалам И. Абс-Вурмбаха и Т. Петерса (Abs-Wurmbach, Peters, 1999))
 Минералы: Пр – пиролюзит, Бк – биксбиит, Гу – гаусманнит, Мн – манганозит, Бр – браунит, Рд – родонит, Тф – тейфрит, Кв – кварц, Кр – корунд, Ал – андалузит, Сп – спессартин, Гл – галаксит.

же спессартина необходимы большие концентрации алюминия в породе и/или меньшие марганца. Не случайно гранат здесь наблюдается в существенно кварцевых участках залежей. В то же время в условиях низкой f_{O_2} браунит неустойчив, а тейфрит и родонит практически не содержат примеси алюминия. Потому этот элемент даже при незначительных количествах в породе формирует собственную фазу – спессартин. Кроме того, из-за низкого содержания алюминия в марганцевых породах очень редко встречается андалузит и ни разу не отмечался корунд. При фугитивности кислорода ниже биксбиит/пиролюзитового буфера алюминий практически полностью расходуется на образование браунита и/или спессартина.

Петрологическое приложение парагенетического анализа. С позиций генетических реконструкций интересно сопоставить результаты изучения минеральных равновесий в модельных системах с реально установленными в природе.

Минеральные парагенезисы марганцевых пород Южного Урала показаны на рис. 24 и 25. Аналогичные сведения для других регионов указаны в табл. 33, в которой приведен минеральный состав основного объема рудоносных залежей, испытавших разную степень метаморфизма. Причем, чтобы не перегружать таблицу большим объемом дублирующей информации, в нее включены в основном лишь те месторождения, минералогия которых детально изучена в последнее время, а параметры метаморфизма определены численно и несколькими независимыми способами.

Характеристика метаморфизованных марганцевых отложений

№	Месторождение (страна, регион)	Геологическая позиция; вмещающие породы; возраст	Параметры метаморфизма	Минеральный состав марганцевых пород	Источник
Предметаморфические фации литогенеза					
1	Бронкхорстфонтейн (ЮАР, провинция Лимпопо)	Кратон, осадочные отложения мелководного шельфа; кварциты, глинистые сланцы, алевролиты; PR	$T < 200$ °C	<i>Браунит + кварц + гемматит</i> . Каолинит, мусковит, хлорит	Gutzmer e. a., 2002
2	Маматван и др. (ЮАР, Калахари)	Кратон, осадочные отложения мелководного шельфа; алевролиты, железистые алевролиты, известняки; PR	$T = 120-210$ °C, $P \approx 1$ кбар	<i>Гаусманнит + браунит ± гематит ± яковсит</i> . Бементит, кальцит, кутнагорит и др.	Miyano, Beukes, 1987; Gutzmer, Beukes, 1996
Фации регионального метаморфизма					
А. Пренит-пумпеллитовая					
3	Гамбатеза и Молиanelло (Италия, Лигурия, рудный район Валь Гравеглия)	Складчатая область, офиолитовый комплекс; яшмы, кремнистые алевролиты и алевролиты; J ₃	$T = 275 \pm 25$ °C, $P = 2.5 \pm 0.5$ кбар	<i>Браунит ± родонит + кварц ± гематит ± пьомонит</i> . Парсеттенсит, родохрозит и др. <i>Браунит + родонит ± йогансенит + кварц</i> . Манганаксинит, карфолит, кариопилит, парсеттенсит, кальцит, родохрозит и др. \pm <i>Гаусманнит + тефроит + родонит ± кварц ± гематит ± медь</i> . Бементит, кальцит, родохрозит, кутнагорит	Bonatti e. a., 1976; Cabella e. a., 1991; Lucchetti, 1991; Marescotti, Frezzotti, 2000
4	Смит Проспект и Манга-Хром (США, штат Калифорния)	Складчатая система, вулканогенный комплекс; кремнистые сланцы, филлиты, метавулканилиты; T ₂ -J ₁	$T < 325$ °C, $P < 2$ кбар	<i>Гаусманнит + тефроит + родонит + кварц ± гемматит ± яковсит ± спессартин ± галаксит</i> . Сонолит, аллеганит, кариопилит, клинохлор, пеннантит, кальцит, родохрозит и др.	Flohr, Huebner, 1992
5	Район Майерс Пасс (Новая Зеландия)	Складчатая система, фрагмент аккреционного комплекса; граувакки, кремнистые сланцы и аргиллиты; P	$T = 250 \pm 50$ °C	Спессартин, эпидот, пумпеллиты-Mg и -Al, манганаксинит, титанит, мусковит, Mn-клинохлор, кальцит, кварц и др.	Coombs e. a., 1996
Б. Голубосланцевая					
6	Баккей (США, штат Калифорния)	Микроконтинент в пределах складчатой системы, осадочные отложения континентального склона; кремнистые сланцы, граувакки; J ₃ -N	$T = 150-200$ °C, $P = 7-8$ кбар	<i>Гаусманнит + браунит ± кварц</i> . Гагенит, танеямалит, кариопилит, клинохлор, родохрозит	Huebner e. a., 1992; Flohr, 1992
7	Бонневаль (Франция)	Складчатая область, вулканогенный комплекс; сланцы, кварциты; PZ ₃ -MZ	$T = 450-470$ °C, $P = 6-8$ кбар	<i>Тефроит + родонит (пироксмангит) + кварц ± спессартин</i> . Сонолит, аллеганит, Na-амфибол, фриделит, родохрозит, кутнагорит и др.	Mottana, 1986
8	Витали (Греция, о-в Андрос)	Складчатая область, вулканогенный комплекс; гнейсы, метапелитовые сланцы, кварциты; P-MZ	$T = 400-500$ °C, $P =$ от 5-6 до > 9 кбар	<i>Браунит + кварц ± гематит ± спессартин ± пьомонит</i> . Голландит, титанит, кимрит, тремолит, мусковит, хлорит, альбит, цельзиан, кальцит и др.	Reinecke, 1986a, 1986b
В. Эклогитовая фация					
9	Мауринни Валея (Франция), Праборна (Италия)	Складчатая область, офиолитовый комплекс; кварциты, кварц-фенгит-альмандиновые сланцы; J	$T = 480 \pm 50$ °C, $P = 12.5 \pm 3$ кбар	<i>Браунит + кварц + гематит + спессартин + пьомонит</i> . Арденит, кальдерит и др.	Senki-Tok, Chopin, 2006

№	Месторождение (страна, регион)	Геологическая позиция; вмещающие породы; возраст	Параметры метаморфизма	Минеральный состав марганцевых пород	Источник
				<i>Тефроит + пирохмангит + якобсит + галаксит.</i> Мп-гумиты, кальдерит, фриделит, хлорит, родохрозит и др.	
Г. Зеленосланцевая					
10	Шивариapur, Келкуа-Рампура, Кайлидонги (Индия, штат Гуджарат и др.)	Кратон, осадочные отложения шельфа; кварциты, пелитовые сланцы, гондиты; PR	Не приведены	<i>Пиролозит + браунит + кварц + гематит. Биксбиит + браунит + кварц + гематит ± спессартин.</i> Голландит	Dasgupta, Manickavasagam, 1981; Рой, 1986
11	Сантзан Ривер (Тайвань)	Складчатая система, вулканогенный комплекс; метабазиты, зеленые сланцы, мраморы, алевритовые сланцы; KZ (?)	$T = 475 \pm 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 3.5\text{--}4.5 \text{ кбар}$	<i>Гаусманнит + браунит + родонит + кварц ± спессартин.</i> Манганокуммингтонит, альбит, цельзиан, родохрозит, кутнагорит	Yui e. a., 1989
12	Иберийский массив (Испания)	Складчатая система, вулканогенный комплекс; метатифы, метабазиты, кремнистые сланцы, карбонат-силикатные породы; D	$T = 450\text{--}500 \text{ }^\circ\text{C}$, $P < 4 \text{ кбар}$	<i>Браунит + кварц ± спессартин ± пьомонит ± гематит.</i> Эпидот, диопсид, винчит, эгирин-авгит, флогопит, мусковит, альбит, кальцит <i>Гаусманнит + тефроит + родонит + кварц ± спессартин.</i> Актинолит, биотит, альбит, кальцит	Jimenez-Millan, Vellilla, 1993, 1994
13	Комплекс Вазиристан (Пакистан)	Складчатая система, офиолитовый комплекс; метабазиты, кремнистые сланцы; K–E	Не приведены	<i>Браунит + кварц + гематит</i>	Shah, Khan, 1999
14	Чусма и Быстрый поток (Словакия)	Складчатая система, вулканогенный комплекс; кварц-сланцевые и графит-кварцевые сланцы, кварциты; PZ ₂	$T \approx 400 \text{ }^\circ\text{C}$, $P \approx 3.5 \text{ кбар}$	<i>Тефроит + родонит (+ пирохмангит) + кварц ± спессартин.</i> Актинолит, кариопилит, манганпиромалит, кальцит, родохрозит и др.	Faryad, 1994
15	Хоскинс (Австралия)	Складчатая система, вулканогенный комплекс, метабазиты, брекчиевидные яшмы, полосчатые яшмы, метапесчаники; O ₃ –S ₂	$T = 450\text{--}500 \text{ }^\circ\text{C}$, $P < 4 \text{ кбар}$	<i>Браунит + кварц.</i> Эгирин, пектолит, коцулит, калиевый полевой шпат, альбит, кальцит и др. <i>Гаусманнит + тефроит + родонит + кварц ± гематит ± магнетит ± спессартин.</i> Андрадит, геденбергит, бустамит, кариопилит, пеннантит, кальцит, родохрозит и др.	Ashley, 1989
16	Малоседейниковское, Бородулинское и др. (Россия, Средний Урал)	Складчатая система, вулканогенный комплекс; серицит-, биотит-, хлорит-кварцевые сланцы, углеродистые сланцы, кварциты; S ₁	$T = 450\text{--}500 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 2\text{--}3.5 \text{ кбар}$	<i>Тефроит + родонит (+ пирохмангит) + кварц + спессартин ± галаксит.</i> Сонолит, аллеганит, тремолит, манганокуммингтонит, флогопит, кальцит, родохрозит и др.	Брусницын, 2000; Перова, 2004
17	Массив Венн Ставелот (Бельгия)	Складчатая система, осадочный комплекс; метапелиты, кремнистые сланцы; O	$T \text{ от } \approx 300 \text{ }^\circ\text{C} \text{ до } 360\text{--}420 \text{ }^\circ\text{C}$, $P \approx 2 \text{ кбар}$	<i>Браунит + кварц + андалузит. Кварц + спессартин + андулузит + гематит.</i> Ганит, арденит, оттрелит, карфолит, мусковит и др.	Schreyer e. a., 1992; Theye, Fransolet, 1994; Theye e. a., 1996; Abs-Wurmbach, Peters, 1999
18	Район Отаго (Новая Зеландия)	Складчатая система, фрагмент аккреционного комплекса; кремнистые сланцы; PZ ₃ –MZ	$T \approx 400 \text{ }^\circ\text{C}$, $P \text{ от } 4.5 \text{ до } 6.4 \pm 0.4 \text{ кбар}$	Пьомонит + спессартин + медь. Мп-эпидот, титанит, турмалин, мусковит, Мп-клинохлор, кальцит, кварц, арденит и др.	Kawachi e. a., 1983; Coombs e. a., 1993

№	Месторождение (страна, регион)	Геологическая позиция; вмещающие породы; возраст	Параметры метаморфизма	Минеральный состав марганцевых пород	Источник
Д. Амфиболитовая фация					
19	Отьюсонду (Намбия)	Кратон, осадочные отложения шельфа; кварциты, гематитовые кварциты; PR ₂	$T = 660-700\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 5-6\text{ кбар}$	\pm Гаусманнит + браунит \pm родонит + кварц + гематит + яковсит \pm спессартин. \pm Биксбит + браунит \pm кварц + яковсит. Голландит, андрадит, силлиманит, эгирин, винчит и др.	Buhn e. a., 1992, 1995
20	Балд Кноб (США, штат Северная Каролина)	Складчатая система, метавулканогенный комплекс; гнейсы, метаграувакка, кварц-слодяные, кварц-хлоритовые и гранат-амфиболитовые сланцы, филлиты; PR ₂	$T = 575 \pm 40\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 5 \pm 1\text{ кбар}$	Тефроит + родонит (\pm пироксмангит) + кварц \pm яковсит \pm спессартин \pm галаксит. Пирофанит, сонолит, аллеганит, мангангумит, манганокуммингтонит, келлиит, кальцит, родохрозит и др.	Winter e. a., 1981; Flohr, 1992
21	Группа Саусар (Индия, штат Мадхья-Прадеш и Махараштра)	Кратон, осадочные отложения шельфа; кварциты, пелитовые сланцы, гондиты; PR	$T = 650 \pm 50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 6\text{ кбар}$	Биксбит + браунит + кварц + гематит \pm спессартин \pm яковсит. Гаусманнит + браунит \pm родонит (\pm пироксмангит) + кварц + гематит \pm яковсит \pm спессартин. Голландит, пьомонит, эгирин-авгит, винчит, магнезио-риббекит, тремолит, манганокуммингтонит, киношитолиз, альбит, калиевый полевой шпат, кальцит, родохрозит, кутнагорит и др. Тефроит + пироксмангит + кварц + яковсит + спессартин. Андрадит, манганокуммингтонит, родохрозит	Dasgupta, Manickavasagam, 1981; Roy e. a., 1986; Bhattacharya e. a., 1988; Dasgupta e. a., 1989a; 1992
22	Хутгер Майн (США, штат Вирджиния)	Складчатая система, метавулканогенный комплекс; гнейсы, амфиболиты, кварц-слодяные сланцы, кварциты	$T \approx 575\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P \approx 4\text{ кбар}$	Манганозит + гаусманнит + тефроит + магнетит + яковсит + галаксит. Мангангумит, киношитолиз, кутнагорит и др.	Beard, Tracy, 2002
23	Виттинки (Финляндия)	Складчатая система, вулканогенный комплекс; кварциты, содержащие минералы железа (фаялит, ферросилит, грюнерит, аннит, магнетит и др.); PR ₁	$T = 740 \pm 30\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 4-5\text{ кбар}$	Тефроит + родонит (+ пироксмангит) \pm кварц \pm магнетит \pm спессартин. Манганокуммингтонит, родохрозит	Mancini e. a., 2000
Е. Гранулитовая					
24	Гарбхам, Коттакара и др. (Индия, штат Андхра-Прадеш)	Кратон, осадочные отложения шельфа; кварциты, пелитовые сланцы, гондиты; PR	$T = 850\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 8.5\text{ кбар}$	Гаусманнит + браунит + кварц + яковсит Гаусманнит + тефроит + пироксмангит, родонит + магнетит + спессартин. Андрадит, диопсид, геденбергит, бустамит, апатит, кальцит, родохрозит	Dasgupta e. a., 1993; Mukhopadhyay e. a., 2002
25	Алданский щит (Россия)	Кратон, метавулканогенный (?) комплекс; гнейсы, кварциты; AR ₁	Не приведены	\pm Гаусманнит \pm браунит + кварц + гематит \pm магнетит + спессартин + андалузит. Кордиерит, биотит и др.	Кулиш, Кулиш, 1974; Сердюченко, Дмитриенко, 1982

№	Месторождение (страна, регион)	Геологическая позиция; вмещающие породы; возраст	Параметры метаморфизма	Минеральный состав марганцевых пород	Источник
26	Комплекс Семайл (Оман)	Складчатая система, офиолитовый комплекс; кварциты или редко метакarbonатные породы и метабазиты; K ₂	$T = 800\text{--}850\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 6.5\text{--}9$ кбар	<i>Браунит + кварц ± гематит ± андалузит. Пиррофанит, каноит, донпикорит</i> <i>Пироксмангит + кварц + спессартин. Гаусманнит + тефроит + галаксит. Мп-амфибол</i>	Gnos, Peters, 1995
Фации контактового метаморфизма Ж. Кордиерит-андалузитовая					
27	Нода-Тамагава (Япония, префектура Ивате)	Складчатая система, вулканогенный комплекс; кремнистые сланцы, кварциты; J	$T \approx 750\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P \approx 3\text{--}4$ кбар	<i>Манганозит ± гаусманнит + тефроит + родонит + кварц ± спессартин ± галаксит. Пирохроит, Мп-слода, родохрозит, аллбандин и др.</i> <i>± Гаусманнит + браунит ± тефроит + родонит + кварц. Na-пироксены, Na-амфиболы и др.</i>	Ватанабе и др., 1973; Hayashi, El Rhazi, 2003; El Rhazi, Hayashi, 2003

Примечание. Курсивом выделены характеристические минералы, ассоциации которых позволяют оценить фугитивность кислорода при метаморфизме пород. Характеристические минералы перечислены в порядке уменьшения содержания в них марганца. Знак «±» обозначает, что минерал встречается спорадически и в небольшом количестве.

Анализ всех собранных данных приводит к нескольким важным выводам.

Прежде всего видно, что при одних и тех же температуре и давлении марганцевые породы могут быть сложены различными минералами. В условиях всех фаций метаморфизма устойчивы как «окисленные» ассоциации, состоящие в основном из браунита, родонита и оксидов марганца, так и «восстановленные», сложенные преимущественно тефроитом, родонитом, гаусманнитом и родохрозитом (рис. 62).

В то же время минералогия каждого из двух типов метаманганолитов («окисленных» и «восстановленных») мало видоизменяется с увеличением температуры и давления. Очень близкий набор минералов и практически одни и те же их ассоциации фиксируются в отложениях, претерпевших метаморфизм разного уровня, от начального до самого глубокого. Например, содержащие браунит оксидно-силикатные породы Северо-Файзулинского месторождения на Южном Урале и месторождения Отьюсонду в Намибии чрезвычайно близки (по сути, идентичны) друг другу по минеральному составу. Однако параметры метаморфизма данных объектов сильно отличаются: $T = 200\text{--}260\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P \approx 2\text{--}3$ кбар и $T = 660\text{--}700\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 5\text{--}6$ кбар соответственно. Почти полностью одинаковую минералогию имеют безбраунитовые оксидно-карбонатно-силикатные породы Малоседельниковского и Бородулинского месторождений на Среднем Урале, месторождения Балд Кноб в США и месторождения Виттинки в Финляндии. Но первые два метаморфизованы в условиях зеленосланцевой фации при $T = 450\text{--}500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 2\text{--}3.5$ кбар, а последние – амфиболитовой при $T = 575 \pm 40\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 5 \pm 1$ кбар и $T = 730 \pm 30\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 4\text{--}5$ кбар соответственно. Аналогичные примеры можно продолжить.

Тем не менее закономерные изменения в минералогии марганцевых отложений все же имеются. Главные из них выражаются в замещении на границе пренит-пумпеллиитовой и зеленосланцевой фаций кариопилита на ассоциацию тефроита с родонитом (пироксмангитом). Кроме того, при этих же параметрах из пород исчезают минералы группы пумпеллиита, риббеит, а при давлении менее 3 кбар и йогансенит, который трансформируется в бустамит; происходит резкое уменьшение содержания высокогидратированных слоистых силикатов марганца и калия, прежде всего парсеттенсита. К PT -условиям амфиболитовой фации из слоистых силикатов стабильными остаются только слюды (марганцевый флогопит, киношитоит и др.) и одновременно создаются благоприятные условия для кристаллизации Mg–Mn-пироксенов, в частности каноита и донпикорита. Однако все эти и ряд других преобразований затрагивают в основном второстепенные минералы. Исключение составляет только кариопилит, часто присутствующий в значительных количествах. В остальном же видовой состав породообразующих минералов мало трансформируется по мере увеличения интенсивности метаморфизма, начиная с PT -уровня зеленосланцевой фации общий «минералогический остов» слабо- и сильнометаморфизованных пород практически одинаков.

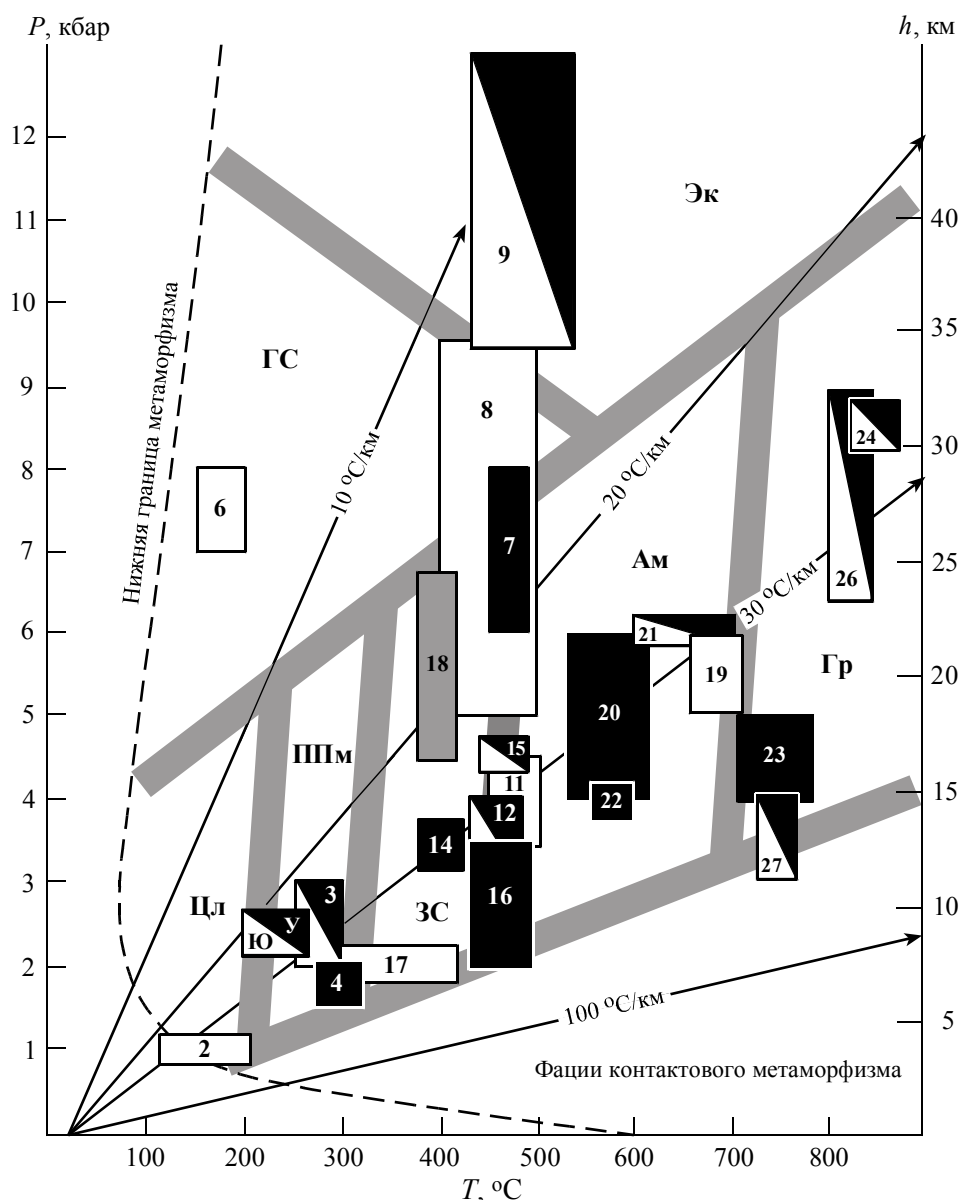


Рис. 62. Условия метаморфизма марганцевых отложений различного состава

Белыми прямоугольниками показаны PT -поля метаморфизма отложений, представленных браунитосодержащими оксидно-силикатными породами, черными – безбраунитовыми (с тефроитом) оксидно-карбонатно-силикатными; двумя цветами – PT -поля месторождений, в которых есть оба типа марганцевых отложений; серым цветом – условия метаморфизма силикатных отложений без браунита и тефроита. *Фации метаморфизма:* Цл – цеолитовая, ПШм – пренит-пумпеллиитовая, ЗС – зеленосланцевая, Ам – амфиболитовая, Гр – гранулитовая, ГС – голубосланцевая, Эж – эклогитовая. *Месторождения* (номера соответствуют приведенным в табл. 33): ЮУ – Южный Урал (рассмотренные в настоящей работе); 2 – Маматван (ЮАР); 3 – Гамбатеза и др. (Италия); 4 – Смит Проспект и Манга-Хром (США); 6 – Баккей (США); 7 – Бонневаль (Франция); 8 – Витали (Греция); 9 – Мауринни Вaley и др. (Франция); 11 – Сантзан Ривер (Тайвань); 12 – Иберийский массив (Испания); 14 – Чусма и Быстрый поток (Словакия); 15 – Хоскинс (Австралия); 16 – Малоседельниковское и др. (Россия); 17 – Массив Венн Ставелот (Бельгия); 18 – Отаго (Новая Зеландия); 19 – Отыюсонду (Намибия); 20 – Балд Кноб (США); 21 – группа Саусар (Индия); 22 – Хуттер Майн (США); 23 – Виттинки (Финляндия); 24 – Гарбхам и др. (Индия); 26 – комплекс Семайл (Оман); 27 – Нода-Тамагава (Япония).

Все приведенные факты однозначно указывают на то, что минералогия метаморфизованных марганцевых отложений во многом обуславливается не температурой и давлением, а химическим составом породы и концентрациями летучих компонентов в поровом растворе. Причем одним из ключевых факторов равновесия, безусловно, является фугитивность кислорода, поскольку именно величина f_{O_2} контролирует возможность образования «окисленных» или «восстановленных» ассоциаций.

В свою очередь, причин, регулирующих f_{O_2} , может быть несколько. Как уже обсуждалось в гл. 3, в ходе седиментации марганец накапливается преимущественно в оксидной форме. Такие отложения

аккумулируют в себе значительно больше кислорода, чем любые вмещающие их толщи. Поэтому в процессе захоронения и метаморфизма дополнительное поступление кислорода в марганцевые отложения из внешних источников практически невероятно. Количество кислорода в залежах может либо сохраняться неизменным (в случае закрытой системы), либо кислород в той или иной степени будет удаляться из пород (в случае открытой системы).

По-видимому, одним из самых главных факторов изменения f_{O_2} является присутствие в составе исходных марганцевоносных осадков ОВ. Разложение последнего уже на стадии диагенеза сопровождается поглощением кислорода и восстановлением марганца. Эффективность этого процесса определяется количеством биогенного материала в породе. Чем выше содержание ОВ, тем больше кислорода расходуется на его окисление и тем интенсивнее происходит снижение f_{O_2} в системе. Одновременно разложение ОВ (как аэробное, так и анаэробное) сопровождается увеличением концентрации углекислоты в растворе, что, начиная с определенного уровня, способствует образованию в марганцевых отложениях родохрозита и других карбонатов. Потому формирующиеся в условиях низких f_{O_2} «восстановленные» породы, помимо других соединений двухвалентного марганца, как правило, содержат в качестве одного из ведущих минералов родохрозит. В то же время, как и в «окисленных» существенно браунитовых породах, родохрозит встречается в очень небольших объемах и не повсеместно, а спорадически.

Созданная в ходе диагенеза восстановительная обстановка минералообразования сохраняется и на более глубоких этапах литогенеза и способствует кристаллизации тефроита, родонита и многих других силикатов двухвалентного марганца. Появление различных ассоциаций здесь контролируется уже не столько f_{O_2} , а в значительно большей мере концентрацией углекислоты в растворе. Как показал анализ минеральных равновесий, благоприятным условием для образования силикатов является низкая X_{CO_2} , в противном случае в большом интервале температур стабильной будет ассоциация родохрозита с кварцем. Отсюда вытекает, что основная масса вырабатываемой на стадии диагенеза углекислоты должна покидать толщу осадка и лишь относительно небольшая ее часть сохраняется в виде карбонатов или в составе порового раствора. Кроме того, парагенетический анализ свидетельствует о неравномерном распределении углекислоты в пределах рудоносных залежей, видимо, обусловленным изначально неоднородным содержанием ОВ.

При метаморфизме не содержащих ОВ марганцевых отложений, как правило, происходят лишь незначительное удаление кислорода и частичное восстановление оксидов четырех-, трехвалентного марганца, но общий высокий уровень f_{O_2} сохраняется. При этом существует тенденция к снижению f_{O_2} по мере роста температуры и давления. Как показано в табл. 33, пиролюзит устойчив до *PT*-условий зеленосланцевой фации, биксбиит стабилен, как минимум, в границах амфиболитовой фации и вероятно выше, браунит и его ассоциация с андалузитом известны в метаморфитах гранулитовой фации.

Небольшое уменьшение фугитивности кислорода при метаморфизме марганцевых залежей многими исследователями (Dasgupta, Manickavasagam, 1981; Abs-Wurmbach, Peters, 1999, и др.) объясняется тем, что система обычно не является полностью замкнутой. Поступающий из вмещающих пород флюид в той или иной пропорции разбавляет поровые растворы самих марганцевых руд, в результате чего f_{O_2} в них снижается. В таких условиях емкость кислородных буферов рано или поздно будет исчерпана и произойдет восстановление фаз. Уменьшение f_{O_2} зависит от состава рудоносных толщ, проницаемости пород для флюида, *PT*-условий и продолжительности метаморфизма.

Обращает на себя внимание еще одна особенность. В строении единых марганцевых залежей нередко принимают участие минеральные ассоциации, устойчивые при разной фугитивности кислорода. Так, среди пачки существенно браунит-кварцевых пород часто присутствуют линзы, сложенные тефроитом, родонитом, родохрозитом и другими минералами, например, на месторождениях района Валь Гравеглия в Италии, Иберийского пояса в Испании, некоторых месторождениях группы Саусар в Индии, комплекса Семайл в Омане и др. Марганцевые отложения могут состоять из ритмично чередующихся слоев браунит-биксбиитового, браунит-гаусманнитового или другого состава. Причем между различными минеральными агрегатами нет признаков реакционных взаимоотношений, каждый из них устойчив и развивается автономно без четкой взаимосвязи с окружающими породами. Такие и аналогичные им случаи довольно многочисленны. Более того, вокруг самих рудных тел, даже весьма мощных, как правило, нет ореола окисления вмещающих пород. Подобные наблюдения со всей очевидностью указывают на то, что при метаморфизме марганцевых пород кислород нередко ведет себя как инертный компонент, содержание которого контролируется в основном составом породы. Интенсивного обмена кислородом между смежными участками залежи не происходит, миграция этого элемента если и осуществляется, то на незначительное расстояние, сопоставимое с мощностью отдельных прослоев и линз. Инертное поведение кислорода в процессе метаморфизма отмечалось многими исследователями и не только в отношении метаманганолитов (Фации метаморфизма,

1970; Keskinen, Liou, 1979; Abs-Wurmbach, Peters, 1999; Казаченко, Киселев, 2004, и др.). Минералогия последних просто служит очень ярким подтверждением этой, видимо, широко проявленной закономерности.

Таким образом, обобщение большого фактического материала показывает, что минералогия метаманганолитов в большей степени зависит от величин f_{O_2} и f_{CO_2} в период их формирования, чем от температуры и давления. В свою очередь, фугитивность кислорода в процессе метаморфизма марганцевых пород в значительной мере предопределяется составом исходных металлоносных отложений. Присутствие в последних ОВ еще на стадии диа- или катагенеза приводит к резкому снижению f_{O_2} в системе, что в дальнейшем при повышении температуры и давления способствует кристаллизации тефроита, родонита, других силикатов двухвалентного марганца, а также гаусманнита и манганозита. Марганцевоносные отложения, не содержащие ОВ, в процессе метаморфизма трансформируются в породы, сложенные преимущественно браунитом, родонитом и оксидами марганца. Отсюда, используя минералогические данные, можно реконструировать характер рудоносного протолита и оценить условия его накопления и преобразования.

З а к л ю ч е н и е

Проведенные исследования позволяют выявить на примере месторождений Южного Урала условия и механизмы образования гидротермальных марганцевоносных осадков вулканогенных комплексов. Кроме того, удастся проследить эволюцию минералогии марганцевых отложений в контексте геологической истории региона. Основные результаты выполненных работ сводятся к следующим.

Изученные объекты подразделяются на два взаимосвязанных типа, различающихся строением марганцевоносных пачек, химическим и минеральным составом слагающих их пород, условиями накопления рудного вещества: а) проксимальные залежи, сформировавшиеся на участках просачивания на поверхность морского дна гидротермальных растворов; б) дистальные залежи, образовавшиеся на удалении от устья гидротермальных источников.

Залежи 1-го типа (месторождения Кожаевское, Уразовское, Биккуловское, Кызыл-Таш, Казган-Таш, Средне- и Южно-Файзулинское) отличает широкий стратиграфический размах локализации, тесная ассоциация марганцевых пород с джасперитами, зональное строение продуктивных горизонтов (железосиликатные отложения → марганцевые породы), различная литология вмещающих отложений (джаспериты, яшмы, алевриты, вулканомиктовые песчаники, туффиты), неоднородное строение и вещественный состав залежей, «восстановленный» оксидно-карбонатно-силикатный тип марганцевых пород, высокие содержания в марганцевых осадках карбонатов, низкие значения $\delta^{13}\text{C}$ карбонатов, свидетельствующие о биогенной природе сконцентрированной в них углекислоты.

Для залежей 2-го типа (месторождения Ниязгуловское-2, Габдимовское, Аюсазовское, Кусимовское, Северо-Файзулинское и др.) характерны узкое стратиграфическое распространение, локализация в однородных яшмовых пачках, пространственный и/или временной отрыв от джасперитов, отсутствие четкой латеральной зональности, монотонное (и не отличающееся от вмещающих яшм) строение марганцевоносных горизонтов, простой минеральный состав марганцевых пород, преимущественно окисленная форма нахождения марганца, практическое отсутствие в составе марганцевых осадков карбонатов.

Во всех случаях седиментация марганца, скорее всего, происходила преимущественно в оксидной форме, как это имеет место в современных гидротермальных системах. Последующими процессами минеральный состав марганцевых отложений был существенно преобразован. Современный облик марганцевых пород определяется тремя группами минеральных ассоциаций: ассоциации пород основного объема залежей, сформировавшиеся в процессе захоронения и регионального метаморфизма ($T = 200\text{--}260\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 2\text{--}3\text{ кбар}$) рудоносных осадков; ассоциации сегрегационных и метасоматических прожилков, выполняющих системы поздних тектонических трещин; ассоциации приповерхностных гипергенных минералов.

Направленность постседиментационных процессов минералообразования во многом предопределялась наличием в исходных осадках органического вещества. Последнее аккумулировалось в основном в пригидротермальных отложениях, в то время как дистальные осадки были практически лишены его. Диагенез пригидротермальных осадков сопровождался разложением органического вещества, в результате чего создавалась восстановительная обстановка с высокой концентрацией углекислоты в поровом растворе. В этих условиях осадочные оксиды трех- и четырехвалентного марганца замещались гаусманнитом и родохрозитом. Минералогические исследования показывают также, что в пригидротермальных отложениях, помимо оксидов марганца, накапливалась также и гелеобразная Mn-Si фаза, которая при литификации осадка трансформировалась в неотокит. Кроме того, скорее всего, именно в процессе диагенеза в рудах кристаллизовались хлориты, тальк, вкрапленники сульфидов. По составу и строению сформированные таким образом осадочные породы были близки к неметаморфизованным оксидно-карбонатно-силикатным рудам некоторых гидротермально-осадочных месторождений, например Оброчиште в Болгарии и Чхиквта в Грузии (Алексиев, 1960; Андрущенко и др., 1985), а также Мазульское в России.

Иначе протекал диагенез дистальных осадков. Из-за отсутствия сильных восстановителей (органического вещества) марганец здесь сохранял высокую степень окисления, а главной формой его

накопления являлись оксиды. Кроме того, возможно, уже на этой стадии кристаллизовался браунит и порода приобретала оксидно-силикатный состав.

Дальнейшее захоронение марганцевых пород сопровождалось постепенным увеличением температуры и давления вплоть до $T = 200\text{--}260$ °C, $P = 2\text{--}3$ кбар. В этих условиях в рудоносных залежах образовывались многочисленные силикаты марганца. Характер метаморфогенных ассоциаций контролировался соотношением в породах ведущих компонентов (Mn, Si, Ca, Fe, Al и др.), а также созданным на ранних стадиях литогенеза балансом кислорода и углекислоты в поровом растворе. За счет проксимальных осадков формировались оксидно-карбонатно-силикатные породы, сложенные преимущественно силикатами и карбонатами Mn^{2+} (тефроитом, родонитом, кариопилитом, родохрозитом и др.), а также андрадитом, кварцем, гематитом и гаусманнитом, а на месте дистальных осадков – оксидно-силикатные породы, в составе которых резко доминируют браунит (силикат Mn^{3+}) и кварц.

Одним из важных индикаторов низких температур метаморфизма является присутствие в марганцевых породах кариопилита. Термическая стабильность этого минерала не превышает нижней границы зеленосланцевой фации. При более высоких температурах он вытесняется парагенезисом пироксмангита (\pm родонит) с тефроитом. Таким образом, 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.

Прожилковое минералообразование протекало в тех же *PT*-условиях, что и процессы регионального метаморфизма. Развитие сегрегационных и метасоматических прожилков проявилось локально в участках тектонических деформаций месторождений и не привело к существенному изменению состава и строения марганцевых пород основного объема залежей.

Гипергенные процессы нашли свое отражение в образовании корок и неправильных гнезд оксидов и гидроксидов марганца, замещающих родохрозит и силикаты.

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., Сулов 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.
- Анкушева Н. Н., Зайков В. В.* Физико-химические условия формирования придонных гематит-кварцевых построек Восточно-Магнитогорской палеоостровной дуги (Южный Урал) // Докл. РАН. 2007. Т. 415, № 4. С. 1–4.
- Армбрустер Т., Брнацци П., Акасака М.* и др. Рекомендуемая номенклатура минералов группы эпидота (краткая информация) // Зап. Рос. минер. об-ва. 2006. № 6. С. 19–23.
- Архиреев И. Е., Белогуб Е. В., Аюпова Н. Р.* Аксицит из Сарбайского марганцевого месторождения на Южном Урале // Уральская летняя минералогическая школа–2003. Екатеринбург: Урал. гос. горно-геол. академия, 2004. С. 88–90.
- Аюпова Н. Р.* Апогиалокластитовые железистые и марганцевистые породы Узельгинского колчеданосного поля (Южный Урал): автореф. дис. канд. геол.-минер. наук. Екатеринбург: Ин-т геологии и геохимии Урал. отд. РАН, 2003а. 18 с.
- Аюпова Н. Р.* Особенности преобразования гиалокластитов кислого состава при формировании джасперитов на Узельгинском колчеданосном поле (Южный Урал) // Металлогения древних и современных океанов–2003. Формирование и освоение месторождений в островодужных системах / отв. ред. В. В. Зайков, Е. В. Белогуб. Миасс: Ин-т минералогии Урал. отд. РАН, 2003б. С. 215–221.
- Аюпова Н. Р.* Марсшурит из Узельгинского колчеданосного поля (Южный Урал) // Зап. Всерос. минер. об-ва. 2003в. № 4. С. 58–61.
- Аюпова Н. Р., Масленников В. В.* Гальмиролититы Узельгинского колчеданосного поля (Южный Урал). Миасс: Ин-т минералогии Урал. отд. РАН, 2005. 199 с.
- Баженов А. Г., Буторина А. В., Звонарева Г. К.* и др. История винчита, новые данные о ферривинчите из щелочного комплекса Ильменских гор (Южный Урал) // Урал. минер. сб. № 13. Миасс: Ин-т минералогии Урал. отд. РАН, 2005а. С. 60–72.
- Баженов А. Г., Миронов А. Б., Муфтахов В. А., Хворов П. В.* Ферривинчит $\text{NaCaMg}_4\text{Fe}^{3+}(\text{Si}_8\text{O}_{22})(\text{OH},\text{F})_2$ – новый минерал группы амфиболов (Ильменский щелочной комплекс, Южный Урал) // Зап. Рос. минер. об-ва. 2005б. № 3. С. 74–77.
- Барсанов Г. П.* О изоморфном ряде аксинита и новом минеральном виде севергенита // Труды Минер. музея АН СССР. 1951. Вып. 3. С. 33–39.
- Беленькая И. Ю.* Влияние углеводородных газов на аутигенное минералообразование в осадках холодных сипов // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4: Геология. 2003. № 3. С. 15–21.
- Белоконев Е. Л., Плетнев П. А., Спиридонов Э. М.* Кристаллическая структура низкомарганцевистого тинченита (севергенита) // Кристаллография. 1997. Т. 42, № 6. С. 1010–1013.
- Бетехтин А. Г.* О новых минеральных видах группы гидроксидов марганца // Зап. Всесоюз. минер. об-ва. 1937. № 3. С. 703–712.
- Бетехтин А. Г.* Южноуральские марганцевые месторождения как сырьевая база Магнитогорского металлургического комбината имени Сталина // Труды Ин-та геол. наук. Сер. рудных месторождений. 1940. Вып. 30, № 4. 63 с.
- Бетехтин А. Г.* Промышленные марганцевые руды СССР. М.: Изд-во АН СССР, 1946. 315 с.
- Биология гидротермальных систем / отв. ред. А. В. Гебрук. М.: Изд-во Ин-та океанологии РАН, 2002. 544 с.
- Богданов Ю. А.* Гидротермальные рудопроявления рифтов Срединно-Атлантического хребта. М.: Научный мир, 1997. 166 с.
- Богданов Ю. А.* Гидротермальный рудогенез океанического дна // Актуальные проблемы океанологии / гл. ред. Н. П. Лаверов. М.: Наука, 2003. С. 320–344.
- Богданов Ю. А., Лисицын А. П., Сагалевич А. М., Гурвич Е. Г.* Гидротермальный рудогенез океанического дна. М.: Наука, 2006. 527 с.
- Брусницын А. И.* Минералогия месторождений поделочных родонитовых пород Среднего Урала // Зап. Всерос. минер. об-ва. 1998. № 3. С. 1–11.
- Брусницын А. И.* Родонитовые месторождения Среднего Урала (минералогия и генезис). СПб.: Изд-во С.-Петербур. ун-та, 2000. 200 с.
- Брусницын А. И.* Файзулинская группа марганцевых месторождений (Южный Урал) // Металлогения древних и современных океанов–2001. История месторождений и эволюция рудообразования / отв. ред. В. В. Зайков, Е. В. Белогуб. Миасс: Ин-т минералогии Урал. отд. РАН, 2001. С. 111–120.

Брусницын А. И. Модели формирования марганцевых месторождений Магнитогорского палеовулканического пояса // Терригенные осадочные последовательности Урала и сопредельных территорий: седименто- и литогенез, минерация: материалы 5-го Урал. литол. совещания. Екатеринбург: Ин-т геологии и геохимии Урал. отд. РАН, 2002. С. 36–39.

Брусницын А. И. Щелочная минерализация в марганцевых породах Южного Урала // Уральская летняя минералогическая школа–2004. Екатеринбург: Урал. гос. горно-геол. академия, 2004. С. 70–73.

Брусницын А. И. Геологическое строение, состав металлоносных отложений и условия формирования Биккуловского месторождения (Ю. Урал) // Металлогения древних и современных океанов–2005. Формирование месторождений на разновозрастных океанических окраинах / отв. ред. В. В. Зайков, Е. В. Белогуб. Миасс: Ин-т минералогии Урал. отд. РАН, 2005. Т. 1. С. 131–138.

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., Балашова О. С. Йогансенит из марганцевых месторождений Южного Урала // Металлогения древних и современных океанов–2006. Условия рудообразования / отв. ред. В. В. Зайков, Е. В. Белогуб. Миасс: Ин-т минералогии Урал. отд. РАН, 2006. С. 157–162.

Брусницын А. И., Балашова Ю. С., Гаврютченкова О. В. и др. Самородная медь из марганцевых пород Биккуловского месторождения (Южный Урал) // Минералогия Урала: материалы IV Всерос. совещания. Миасс: Ин-т минералогии Урал. отд. РАН, 2003. Т. II. С. 29–35.

Брусницын А. И., Жуков И. Г. Южно-Файзулинское марганцевое месторождение (Южный Урал): геологическое строение, петрография, процессы формирования // Литология и полезные ископаемые. 2005. № 1. С. 35–55.

Брусницын А. И., Жуков И. Г. Марганцевоносные отложения Магнитогорского палеовулканического пояса (Южный Урал): строение залежей, состав, генезис // Литосфера. 2010. № 2. С. 77–99.

Брусницын А. И., Жуков И. Г., Кулешиов В. Н. Биккуловское марганцевое месторождение (Южный Урал): геологическое строение, состав металлоносных отложений, модель формирования // Литология и полезные ископаемые. 2009. № 6. С. 613–636.

Брусницын А. И., Жуков И. Г., Семкова Т. А., Старикова Е. В. Уразовское марганцеворудное месторождение (Южный Урал) // Палеогеографические и геодинамические условия образования вулканогенно-осадочных месторождений: тез. докл. междунар. конференции. Миасс: Ин-т минералогии Урал. отд. РАН, 1997. С. 207–209.

Брусницын А. И., Зайцев А. Н. Родонит как новый минерал // Уральская летняя минералогическая школа–2000. Екатеринбург: Урал. гос. горно-геол. академия, 2000. С. 38–41.

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., Нестеров А. Р. Широцунит из марганцевых месторождений Южного Урала, его химический состав и формулы марганцевых слюд // Зап. Всерос. минер. об-ва. 2006. № 2. С. 93–98.

Брусницын А. И., Папчинская М. А., Нестеров А. Р. Новые данные о Кусимовском марганцевом месторождении (Южный Урал) // Металлогения древних и современных океанов–2000. Открытие, оценка, освоение месторождений / отв. ред. В. В. Зайков. Миасс: Ин-т минералогии Урал. отд. РАН, 2000. С. 72–77.

Брусницын А. И., Семкова Т. А., Жуков И. Г. Кожаевское марганцевое месторождение, Южный Урал (материалы к геологической экскурсии) // Металлогения древних и современных океанов–2007. Гидротермальные и гипергенные рудоносные системы / отв. ред. В. В. Зайков, Е. В. Белогуб. Миасс: Ин-т минералогии Урал. отд. РАН, 2007. Т. 1. С. 72–83.

Брусницын А. И., Семкова Т. А., Чуканов Н. В. Манганаксинит из месторождения Кызыл-Таш – новая находка на Южном Урале // Вестн. С.-Петерб. ун-та. Сер. 7: Геология, география. 1997. Вып. 2 (№ 14). С. 89–94.

Брусницын А. И., Серков А. Н., Перова Е. Н. Аллеганит из Бородулинского месторождения подделочного родонита (Средний Урал) // Зап. Всерос. минер. об-ва. 1996. № 2. С. 96–102.

Брусницын А. И., Старикова Е. В., Жуков И. Г. Марганцевое месторождение Кызыл-Таш (Южный Урал, Россия): девонский прототип низкотемпературных гидротермальных построек современного океана // Геология рудных месторождений. 2000. Т. 42, № 3. С. 231–247.

Брусницын А. И., Старикова Е. В., Кривовичев С. В., Чуканов Н. В. Бариевый парсеттенсит из марганцевого месторождения Кызыл-Таш, Южный Урал // Зап. Всерос. минер. об-ва. 1999. № 6. С. 79–90.

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., Старикова Е. В., Чуканов Н. В., Семкова Т. А. Новые данные о манганбабингтоните // Зап. Всерос. минер. об-ва. 2001. № 5. С. 82–91.

Брусницын А. И., Чуканов Н. В. Условия образования и характер метаморфогенных трансформаций неокрита // 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.
- Вализер П. М., Кобяшев Ю. С., Никандров С. Н. Амфиболы Урала. Миасс: Ильменский заповедник Урал. отд. РАН, 2004. 139 с.
- Варенцов И. М., Вейнмарн 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., 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. Тацуо Тацуми; пер. с англ.; под ред. В. И. Смирнова. М.: Мир, 1973. С. 104–121.
- Вахромеев И. С., Макушин А. А., Ходак Ю. А., Павлов В. В. Палеовулканические условия образования эвгеосинклинальных марганцевых месторождений на Южном Урале // Геология и геохимия марганца / отв. ред. И. М. Варенцов. М.: Наука, 1982. С. 132–137.
- 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.
- Гаврилов А. А. Эксгальционно-осадочное рудонакопление марганца. М.: Недра, 1972. 215 с.
- Галкин С. В. Гидротермальные сообщества Мирового океана. М.: ГЕОС, 2002. 198 с.
- Гаррелс Р. М., Крайст Ч. Л. Растворы, минералы, равновесия / пер. с англ. И. В. Витовской; под ред. И. Д. Рябчинова, В. В. Щербины. М.: Мир, 1968. 368 с.
- Геологический словарь: в 2 т. / отв. ред. К. Н. Паффенгольд. 2-е изд., испр. М.: Недра, 1978. Т. 2. 456 с.
- Герасимов Н. Н., Наседкина В. Х., Онищенко С. А., Шишкин М. А. Минеральный состав руд Парнокского железомарганцевого месторождения (Полярный Урал, Россия) // Геология рудных месторождений. 1999. Т. 41, № 1. С. 84–96.
- Голдсмит Дж. Р. Фазовые взаимоотношения тригональных карбонатов // Карбонаты: минералогия и химия / под ред. Р. Дж. Риддера; пер. с англ. П. П. Смолина. М.: Мир, 1987. С. 69–104.
- Горшков А. И., Дриц В. А., Дубинина Г. А. и др. Кристаллохимическая природа, минералогия и генезис Fe- и Fe-Mn-образований гидротермального поля горы Франклин // Литология и полезные ископаемые. 1992. № 4. С. 3–14.
- Гридина О. С., Брусницын А. И., Нестеров А. Р. Минералогия марганцевых руд месторождения Казган-Таш (Южный Урал) // Металлогения древних и современных океанов–2003. Формирование и освоение месторождений в островодужных системах / отв. ред. В. В. Зайков, Е. В. Белогуб. Миасс: Ин-т минералогии Урал. отд. РАН, 2003. С. 148–152.
- Гричук Д. В. Термодинамические модели субмаринных гидротермальных систем. М.: Научный мир, 2000. 304 с.
- Гурвич Е. Г. Металлоносные осадки Мирового океана. М.: Научный мир, 1998. 340 с.
- Жариков В. А. Основы физической геохимии. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2005. 654 с.
- Жуков И. Г. Генетические типы девонских марганценосных отложений Магнитогорской палеоостроводужной системы // Металлогения древних и современных океанов–2000. Открытие, оценка, освоение месторождений / отв. ред. В. В. Зайков. Миасс: Ин-т минералогии Урал. отд. РАН, 2000. С. 63–67.
- Жуков И. Г. Положение девонских марганценосных отложений в структурах Магнитогорской палеоостроводужной системы // Металлогения древних и современных океанов–2002. Формирование и освоение месторождений в офиолитовых зонах / отв. ред. В. В. Зайков, Е. В. Белогуб. Миасс: Ин-т минералогии Урал. отд. РАН, 2002. С. 148–153.
- Жуков И. Г. Генетические типы девонских марганценосных отложений Южного Урала // Рудные месторождения: вопросы происхождения и эволюции: материалы IV Урал. металлоген. совещания. Миасс: Ин-т минералогии Урал. отд. РАН, 2005. С. 57–59.
- Жуков И. Г. Биоморфные структуры в силикатно-карбонатных марганцевых рудах Южно-Файзулинского месторождения (Ю. Урал) // Металлогения древних и современных океанов–2006. Условия рудообразования / отв. ред. В. В. Зайков, Е. В. Белогуб. Миасс: Ин-т минералогии Урал. отд. РАН, 2006. С. 153–157.
- Жуков И. Г., Мизенс Л. И., Сапельников В. П. О находке бентосной фауны на низкотемпературном палеогидротермальном поле Южно-Файзулинского марганцевого месторождения (Южный Урал) // Металлогения древних и современных океанов–98. Руды и генезис месторождений / отв. ред. В. В. Зайков. Миасс: Ин-т минералогии Урал. отд. РАН, 1998. С. 111–115.
- Жуков И. Г., Леонова Л. В. Бентосная фауна из придонной гидротермальной постройки Файзулинского низкотемпературного палеогидротермального поля (Южный Урал) // Металлогения древних и современных океанов–99. Рудоносность гидротермальных систем / отв. ред. В. В. Зайков. Миасс: Ин-т минералогии Урал. отд. РАН, 1999. С. 74–79.
- Зайков В. В. Вулканизм и сульфидные холмы палеоокеанических окраин (на примере колчеданосных зон Урала и Сибири). М.: Наука, 1991. 203 с.
- Зайков В. В. Вулканизм и сульфидные холмы палеоокеанических окраин (на примере колчеданосных зон Урала и Сибири). М.: Наука, 2006. 429 с.

Зайков В. В., Зайкова Е. В., Масленников В. В. Строение, рудоносность и методика геологического картирования островодужных комплексов Южного Урала // Геологическое картирование вулканоплутонических поясов / под ред. Н. В. Межеловского. М.: Роскомнедра, 1994. С. 191–264.

Зайков В. В., Масленников В. В., Зайкова Е. В., Херрингтон Р. Рудно-формационный и рудно-фациальный анализ колчеданных месторождений Уральского палеоокеана. Миасс: Ин-т минералогии Урал. отд. РАН, 2001. 315 с.

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

Зайкова Е. В., Зайков В. В. Признаки придонного гидротермального происхождения железисто-кремнистых построек Магнитогорско-Мугоджарской островодужной системы Урала // Металлогения древних и современных океанов–2003. Формирование и освоение месторождений в островодужных системах / отв. ред. В. В. Зайков, Е. В. Белогуб. Миасс: Ин-т минералогии Урал. отд. РАН, 2003. С. 208–215.

Зайкова Е. В., Зайков В. В. Кремнисто-железистые постройки на гидротермальных полях окраинно-океанических структур (обзор) // Металлогения древних и современных океанов–2005. Формирование месторождений на разновозрастных океанических окраинах / отв. ред. В. В. Зайков, Е. В. Белогуб. Миасс: Ин-т минералогии Урал. отд. РАН, 2005. Т. 1. С. 91–97.

Зоненшайн Л. П., Кориневский В. Г., Казьмин В. Т. и др. Строение и развитие Южного Урала с точки зрения тектоники литосферных плит // История развития Уральского палеоокеана = Evolution of the Uralian paleocean / отв. ред. Л. П. Зоненшайн, В. В. Матвеев. М.: Ин-т океанологии АН СССР, 1984. С. 6–56.

Зыкин Н. А. Геологические условия формирования и генезис руд Парнокского железно-марганцевого месторождения (Полярный Урал): автореф. дис. канд. геол.-минер. наук. М.: Моск. гос. ун-т, 2004. 28 с.

Казаченко В. Т., Киселев В. В. Парагенезисы марганцевых минералов – показатели окислительно-восстановительных условий метаморфизма металллоносных отложений // Тихоокеанская геология. 2004. Т. 23, № 5. С. 81–100.

Калинин В. В. Марганцевые и железо-марганцевые месторождения восточного склона Южного Урала // Марганцевые месторождения складчатых областей СССР / отв. ред. И. В. Витовская. М.: Наука, 1978. С. 55–90.

Карта полезных ископаемых СССР. Сер. Южно-Уральская. Масштаб 1 : 200 000. Листы N-40-XVIII и N-40-XXIII / сост.: Г. А. Ленных, О. А. Нестянова (1955) и Д. Г. Ожиганов (1958).

Контарь Е. С., Либарова Л. Е. Металлогения меди, цинка, свинца на Урале. Екатеринбург: Уралгеолком, 1997. 233 с.

Контарь Е. С., Савельева К. П., Сурганов А. В. и др. Марганцевые месторождения Урала. Екатеринбург: Уралгеолком, 1999. 120 с.

Коржинский Д. С. Теоретические основы анализа парагенезисов минералов. М.: Наука, 1973. 288 с.

Коробейникова Ю. С., Брусницын А. И. Марганцевый клинохлор Южно-Файзулинского месторождения (Южный Урал) // Уральская легкая минералогическая школа–2000. Екатеринбург: Урал. гос. горно-геол. академия, 2000. С. 351–353.

Краснов С. Г. Гидротермальная деятельность и сульфидное рудообразование в океане. СПб.: ВНИИОкеан-геология, 1993. 237 с.

Кривовичев В. Г. Минералогический словарь. СПб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 2008. 554 с.

Кузнецов И. Е., Бурикова И. А. Некоторые вопросы генезиса марганцевых месторождений Южного Урала // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4: Геология. 1966. № 2. С. 116–118.

Кулешов В. Н. Геохимия изотопов ($\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$) и происхождение карбонатных марганцевых руд. М.: Геоинформмарк, 2001а. 56 с. (Геология, методы поисков, разведки и оценки твердых полезных ископаемых. Обзор).

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., Брусницын А. И. О новом механизме формирования карбонатных марганцевых руд (по данным $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$) для Южно-Файзулинского месторождения, Южный Урал // Докл. РАН. 2004. Т. 395, № 5. С. 661–666.

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.

Кулиш Л. И., Кулиш Е. А. Метаморфические марганцевые комплексы Дальнего Востока. Хабаровск: Дальневост. науч. центр АН СССР, 1974. 466 с.

Кэрри С., Сигурдссон Х. Модель вулканогенной седиментации в окраинных бассейнах // Геология окраинных бассейнов: Вулканические и связанные с ними осадочные и тектонические процессы в современных и древних окраинных бассейнах / под ред. Б. П. Кокеара, М. В. Хауэлса; пер. с англ. Л. Н. Индолева, И. О. Мурдмаа; под ред. Л. П. Зоненшайна. М.: Мир, 1987. С. 65–101.

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

Лейн А. Ю., Горшков А. И., Пименов Н. В. и др. Аутигенные карбонаты на метановых сипах в Норвежском море: минералогия, геохимия, генезис // Литология и полезные ископаемые. 2000а. № 4. С. 339–354.

Лейн А. Ю., Гричук Д. В., Гурвич Е. Г., Богданов Ю. А. Новый тип гидротермальных растворов, обогащенных водородом и метаном, в рифтовой зоне Срединно-Атлантического хребта // Докл. РАН, 2000б. Т. 375, № 3. С. 380–383.

Лисицын А. П. Гидротермальные системы Мирового океана – поставка эндогенного вещества // Гидротер-

мальные системы и осадочные формации срединно-океанических хребтов Атлантики / под ред. А. П. Лисицына. М.: Наука, 1993. С. 147–246.

Логвиненко Н. В. Петрография осадочных пород. М.: Высшая школа, 1974. 400 с.

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

Лукошков В. Н. Гондиты Урала. Свердловск: Изд-во Урал. науч. центра АН СССР, 1983. 120 с.

Магадеев Б. Д., Грешилов А. И., Радченко В. В. Рудные и нерудные месторождения республики Башкортостан // Отч. геология. 1997. № 7. С. 5–12.

Масленников В. В. Седиментогенез, гальмиролиз и экология колчеданоносных палеогидротермальных полей (на примере Южного Урала). Миасс: Геотур, 1999. 348 с.

Масленников В. В., Аюпова Н. Р. Кремнисто-железистые породы Узельгинского колчеданосного поля (Южный Урал) // Литосфера. 2007. № 2. С. 106–129.

Маслов В. А., Черкасов В. Л., Тищенко В. Т. и др. Стратиграфия и корреляция среднепалеозойских вулканогенных комплексов основных медноколчеданных районов Южного Урала. Уфа: Ин-т геологии Уфимск. науч. центра РАН, 1993. 217 с.

Медноколчеданные месторождения Урала: Геологические условия размещения / под ред. В. И. Смирнова. Свердловск: Урал. науч. центр АН СССР, 1985. 299 с.

Мизенс Г. А. Колебания уровня Мирового океана и осадконакопление в девонских глубоководных бассейнах юга Урала // Литосфера. 2003. № 4. С. 43–64.

Минералы: справочник: в 7 т. / гл. ред. Ф. В. Чухров. М.: Наука, 1960. Т. I. 617 с.; 1972. Т. III, вып. 1. 882 с.; 1981. Т. III, вып. 3. 398 с.

Минералы: справочник: в 7 т. / под ред. Н. Н. Смоляниновой. М.: Наука, 1992. Т. IV, вып. 1. 630 с.; 1992. Т. IV, вып. 2. 662 с.

Минералы: справочник: в 7 т. / под ред. Г. Б. Бокия. М.: Наука, 1996. Т. IV, вып. 3. 426 с.

Михайлов Б. М. Актуальные проблемы прогнозирования марганцевых месторождений на Урале // Литология и полезные ископаемые. 2001. № 1. С. 3–15.

Михайлов Б. М. Марганцевые руды России // Литология и полезные ископаемые. 1993. № 4. С. 23–33.

Михайлов Б. М., Колокольцев В. Г. Марганец // Критерии прогнозной оценки территорий на твердые полезные ископаемые / под ред. Д. В. Рундквиста. Л.: Недра, 1978. С. 93–107.

Михайлов Б. М., Рогов В. С. Геологические предпосылки прогнозирования марганцевых месторождений на Урале // Сов. геология. 1985. № 8. С. 24–31.

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.

Никель Е. Х., Грайс Д. Д. КНМНМ ММА: Правила и руководства по номенклатуре минералов, 1998 // Зап. Всерос. минер. об-ва. 1999. № 2. С. 51–65.

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

Овчинников Л. Н. Полезные ископаемые и металлогения Урала. М.: Геоинформатик, 1998. 413 с.

Перова Е. Н. Физико-химическая модель формирования метаморфизованных силикатных марганцевых месторождений. СПб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та. 2004. 210 с.

Перова Е. Н., Филиппова И. В. Аксиитовая минерализация Учалинского колчеданного месторождения // Геология и геоэкология Фенноскандинавского щита, Восточно-европейской платформы и их обрамления / отв. ред. В. А. Глебовицкий. СПб.: Ин-т геологии и геохронологии докембрия РАН, 2001. С. 111–112.

Петровский А. Д. Генетические типы и закономерности размещения марганцевых руд России // Докл. РАН. 1997. Т. 353, № 1. С. 83–86.

Пиневич А. В. Микробиология железа и марганца. СПб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та. 2005. 372 с.

Пирожок П. И., Перова Е. Н., Орлов М. П. Марганцевая минерализация Учалинского медно-колчеданного месторождения // Металлогения древних и современных океанов–2000. Открытие, оценка, освоение месторождений / отв. ред. В. В. Зайков. Миасс: Ин-т минералогии Урал. отд. РАН, 2000. С. 78–82.

Плетнев П. А. Минералогия гондитов и метавулканитов пренит-пумпеллиитовой фации Кожаевского Мп-месторождения, Южный Урал // Уральская летняя минералогическая школа–95. Екатеринбург: Урал. гос. горно-геол. академия, 1995а. С. 58–60.

Плетнев П. А. Минералогия гондитов и метавулканитов пренит-пумпеллиитовой фации Учалинского колчеданного месторождения, Южный Урал // Уральская летняя минералогическая школа–95. Екатеринбург: Урал. гос. горно-геол. академия, 1995б. С. 60–64.

Попов В. Е. Вулканогенно-осадочные месторождения. Л.: Недра, 1979. 295 с.

Попов В. Е. Генезис вулканогенно-осадочных месторождений и их прогнозная оценка. Л.: Недра, 1991. 286 с.

Пучков В. Н. Палеоокеанические структуры Урала // Геотектоника. 1993. № 3. С. 18–33.

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

Рона П. Гидротермальная минерализация областей спрединга в океане / пер. с англ. Е. Г. Гурвича; предисл. А. П. Лисицына. М.: Мир, 1986. 160 с.

- Русинов В. Л., Логинов В. П., Пирожок П. И. Парагенетический анализ околорудных метасоматитов // Медноколчеданные месторождения Урала: условия формирования / под ред. С. Н. Иванова, В. А. Прокина. Екатеринбург: Изд-во Урал. отд. РАН, 1992. С. 139–148.
- Салихов Д. Н., Ковалев С. Г., Брусницын А. И. и др. Полезные ископаемые республики Башкортостан (марганцевые руды). Уфа: Изд-во «Экология», 2002. 243 с.
- Семкова Т. А. Марганцевые руды Кожаевского месторождения // Металлогения древних и современных океанов–2001. История месторождений и эволюция рудообразования / отв. ред. В. В. Зайков, Е. В. Белогуб. Миасс: Ин-т минералогии Урал. отд. РАН, 2001. С. 120–124.
- Семкова Т. А. Новые данные о минералогии Кожаевского марганцевого месторождения (Южный Урал) // Металлогения древних и современных океанов–2002. Формирование и освоение месторождений в офиолитовых зонах / отв. ред. В. В. Зайков, Е. В. Белогуб. Миасс: Ин-т минералогии Урал. отд. РАН, 2002. С. 159–167.
- Семкова Т. А., Брусницын А. И. Силикаты марганца Уразовского месторождения (Южный Урал) // Металлогения древних и современных океанов–99. Рудоносность гидротермальных систем / отв. ред. В. В. Зайков. Миасс: Ин-т минералогии Урал. отд. РАН, 1999. С. 68–71.
- Семкова Т. А., Брусницын А. И. Редкие силикаты марганца Кожаевского месторождения (Южный Урал) // Геология и перспективы расширения сырьевой базы Башкортостана и сопредельных территорий / отв. ред. В. Н. Пучков. Уфа: Ин-т геологии Уфим. науч. центра РАН, 2001. Т. 2. С. 169–172.
- Семкова Т. А., Брусницын А. И., Жуков И. Г. Уразовское марганцевое месторождение (Южный Урал) // Геология и перспективы расширения сырьевой базы Башкортостана и сопредельных территорий / отв. ред. В. Н. Пучков. Уфа: Ин-т геологии Уфим. науч. центра РАН, 2001. Т. 2. С. 162–165.
- Семкова Т. А., Брусницын А. И., Чуканов Н. В., Бритвин С. Н. Кумбсит из Кожаевского марганцевого месторождения (Южный Урал) // Зап. Всерос. минерал. об-ва. 2002. № 2. С. 101–108.
- Серавкин И. Б. Тектоно-магматическая зональность Южного Урала и его положение в складчатых системах Урало-Монгольского пояса // Геотектоника. 1997. № 1. С. 32–47.
- Серавкин И. Б., Косарев А. М., Салихов Д. Н. и др. Вулканизм Южного Урала. М.: Наука, 1992. 195 с.
- Сердюченко Д. П., Дмитриенко Н. К. Марганцовистые аксиниты и марганцевые андалузиты (конституционные особенности и парагенетическое значение) // Геология и геохимия марганца / отв. ред. И. М. Варенцов. М.: Наука, 1982. С. 181–192.
- Серков А. Н. Состояние сырьевой базы родонита на Южном Урале и перспективы ее расширения // Горн. журн. Урал. горн. обозрение. 1993. № 11. С. 137–139.
- Силаев В. И. Кобальтсодержащие квалузиты Полярного Урала. Екатеринбург: Изд-во Урал. отд. РАН, 2002. 132 с.
- Сигов А. П. Металлогения мезозоя и кайнозоя Урала. М.: Недра, 1969. 296 с.
- Систематика и классификации осадочных пород и их аналогов / под ред. В. Н. Шванова. СПб.: Недра, 1998. 352 с.
- Справочник по литологии / под ред. Н. Б. Вассоевича, В. Л. Либровича, Н. В. Логвиненко, В. И. Марченко. М.: Недра, 1983. 509 с.
- Старикова Е. В. Особенности морфологии и химического состава марганецсодержащих гранатов из месторождения Кызыл-Таш, Южный Урал // Вестн. С.-Петерб. ун-та. Сер. 7: Геология, география. 1999. Вып. 4 (№ 28). С. 98–107.
- Старикова Е. В. Геологическое строение, минералогия и условия формирования марганцевого месторождения Кызыл-Таш, Южный Урал: дис. на соискание учен. степени канд. геол.-минер. наук. СПб.: С.-Петерб. ун-т, 2001. 227 с.
- Старикова Е. В. Кадастр низкотемпературных гидротермально-осадочных отложений современного океана // Металлогения древних и современных океанов–2005. Формирование месторождений на разновозрастных океанических окраинах / отв. ред. В. В. Зайков, Е. В. Белогуб. Миасс: Ин-т минералогии Урал. отд. РАН, 2005. Т. 1. С. 77–91.
- Старикова Е. В. Термодинамическая модель гидротермально-осадочного марганцевого рудообразования // Литосфера. 2010. № 3. С. 163–170.
- Старикова Е. В. Минералогия родонитовых пород Силоваяхинского проявления, Пай-Хой // Зап. Рос. минер. об-ва. 2011. № 5. С. 75–91.
- Старикова Е. В., Гричук Д. В. Термодинамическое моделирование гидротермально-осадочного марганцевого рудообразования // Металлогения древних и современных океанов–2000. Открытие, оценка, освоение месторождений / отв. ред. В. В. Зайков. Миасс: Ин-т минералогии Урал. отд. РАН, 2000. С. 67–72.
- 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.
- Страхов Н. М., Штеренберг Л. Е., Калинин В. В., Тихомирова Е. С. Геохимия осадочного марганцеворудного процесса. М.: Наука, 1968. 495 с.
- Суставов С. Г., Брусницын А. И., Чуканов Н. В., Ильина А. Н., Миронов А. Б. Новые данные о баннистерите // Зап. Всерос. минер. об-ва. 1997. № 5. С. 64–74.
- Теленков О. С., Масленников В. В. Автоматизированная экспертная система типизации кремнисто-железистых отложений палеогидротермальных полей Южного Урала. Миасс: Изд-во Ин-та минералогии Урал. отд. РАН, 1995. 199 с.
- Топорков Д. Д., Кожевников К. Е. Марганцеворудные месторождения Южного Урала // Полезные ископаемые: Труды Урал. науч.-исслед. ин-та геологии, разведки и исследования минерального сырья. Свердловск: Изд-во Уралгеомина, 1938. Вып. 2. С. 189–229.

Торохов П. В., Таран Ю. А., Сагалевич А. М. и др. Изотопный состав метана, углекислого газа и карбонатов термальных выходов подводного вулкана Пийпа (Берингово море) // Докл. АН СССР. 1991. Т. 318, № 3. С. 728–732.

Фации метаморфизма / под ред. В. С. Соболева. М.: Недра, 1970. 432 с.

Флейшер М. Словарь минеральных видов / пер. с англ. М. Г. Горской; под ред. В. А. Франк-Каменецкого. М.: Мир, 1990. 204 с.

Херасков Н. П. Геология и генезис Восточно-Башкирских марганцевых месторождений // Вопросы литологии и стратиграфии СССР. Памяти академика А. Д. Архангельского. М.: Изд-во АН СССР, 1951. С. 47–65.

Хворова И. В. Кремненакопление в геосинклинальных областях прошлого // Осадкообразование и полезные ископаемые вулканических областей прошлого: в 2 т. / отв. ред. И. В. Хворова. М.: Наука, 1968. Т. 1. С. 9–136.

Ходак В. А. Вулканогенно-осадочный тип девонского марганцевого оруденения на Южном Урале // Полезные ископаемые в осадочных толщах / отв. ред. В. К. Чайковский. М.: Наука, 1973. С. 156–175.

Чуканов Н. В. О инфракрасных спектрах силикатов и алюмосиликатов // Зап. Всерос. минер. об-ва. 1995. № 3. С. 80–85.

Чухров Ф. В., Гориков А. И., Дриц В. А. Гипергенные окислы марганца. М.: Наука, 1989. 208 с.

Шатский Н. С. О марганцевых формациях и о металлогении марганца. Ст. 1. Вулканогенно-осадочные марганцевоносные формации // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1954. № 4. С. 3–37.

Шишкин М. А., Герасимов Н. Н. Парнокское железо-марганцевое месторождение (Полярный Урал) // Геология рудных месторождений. 1995. № 5. С. 445–456.

Янакюрт О. В. Предметаморфические изменения осадочных пород в стратиффере. Процессы и факторы. М.: ГЕОС, 1999. 260 с.

Abrecht J. Experimental evolution of the $MnCO_3 + SiO_2 = MnSiO_3 + CO_2$ equilibrium at 1 kbar // Amer. Miner. 1988. Vol. 73. P. 1285–1291.

Abrecht J. Manganiferous phyllosilicate assemblages: occurrence, compositions and phase relations in metamorphosed Mn deposits // Contrib. Mineral. Petrol. 1989. Vol. 103. P. 228–241.

Abs-Wurmbach I., Peters Tj., Langer K., Schreyer W. Phase relations in the system Mn–Si–O: an experimental and petrological study // N. Jb. Miner. Abh. 1983. Vol. 146. P. 258–279.

Abs-Wurmbach I., Peters Tj. The Mn–Al–Si–O system: an experimental study of phase relations applied to paragenesis in manganese-rich ores and rocks // Eur. J. Miner. 1999. Vol. 2. P. 45–68.

Angel R. J. The experimental determination of the johannsenite/bustamite equilibrium inversion boundary // Contrib. Mineral. Petrol. 1984. Vol. 85. P. 272–278.

Armbruster T., Bonazzi P., Akasaka M. e. a. Recommended nomenclature of epidote-group minerals // Eur. J. Miner. 2006. Vol. 18. P. 551–567.

Ashley P. M. Geochemistry and mineralogy of tephroite-bearing rocks from the Hoskins manganese mine, New South Wales, Australia // Neues Jahrbuch Miner. Abb. 1989. Vol. 161. P. 85–111.

Bailey S. W. Summary of recommendations of the AIPEA nomenclature committee // Canad. Miner. 1980. Vol. 18. P. 143–150.

Beard J. S., Tracy R. J. Spinel and other oxides in Mn-rich rock from the Hutter Mine, Pittsylvania County, Virginia, U.S.A.: implications of miscibility and solvus relations among jacobsite, galaxite, and magnetite // Amer. Miner. 2002. Vol. 87. P. 690–698.

Berner R. A. Early diagenesis – a theoretical approach. Princeton: Princeton Univ. Press, 1980. 241 p.

Bhattacharya P. K., Dasgupta S., Chattopadhyay G. e. a. Petrology of jacobsite bearing assemblages from Sausar Group, India // N. Jb. Miner. Abh. 1988. Vol. 159, N 1. P. 101–111.

Bhattacharyya S. Mineral chemistry and petrology of the manganese silicate rocks of Vizianagaram manganese belt, Andhra Pradesh // J. Geol. Soc. India. 1986. Vol. 27, N 2. P. 169–184.

Binns R. A., Scott S. D., Bogdanov Y. A. e. a. Hydrothermal oxide and gold-rich sulfate deposits of Franklin seamount, Western Woodlark basin, Papua New Guinea // Econ. Geol. 1993. Vol. 88. P. 2122–2153.

Bogdanov Yu. A., Lisitzin A. P., Binns R. A. e. a. 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.

Bonazzi P., Melchetti S. Manganese in monoclinic members of the epidote group: piemontite and related minerals // Review in Mineral. Geochem. 2004. Vol. 56. P. 495–552.

Brown P., Essen E. J., Peacor D. R. The mineralogy and petrology of manganese-rich rocks from St. Marcel, Piedmont, Italy // Contrib. Mineral. Petrol. 1978. Vol. 67. P. 227–232.

Brown P., Essen E. J., Peacor D. R. Phase relations inferred from field data for Mn pyroxenes and pyroxenoid // Contrib. Miner. 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.

Buhn B., Stanistreet I. G., Okrusch M. Late proterozoic outer shelf manganese and iron deposits at Otjosondu (Namibia) related to the Damaran oceanic opening // Econ. Geol. 1992. Vol. 87. P. 1393–1411.

Buhn B., Okrusch M., Woermann E., Lehnert K., Hoernes S. Metamorphic evolution of Neoproterozoic manganese formation and their country rocks at Otjosondu, Namibia // J. Petrol. 1995. Vol. 36, N 2. P. 463–496.

- Cabella R., Gaggera L., Lucchetti G.* Isothermal-isobaric mineral equilibria in braunite-, rhodonite-, johannsenite-, calcite-bearing assemblages from Northern Apennine metacherts (Italy) // *Lithos*. 1991. Vol. 27. P. 149–154.
- Candia M. A. F., Peters Tj., Valarelli J. V.* The experimental investigation of the reaction $\text{MnCO}_3 + \text{SiO}_2 = \text{MnSiO}_3 + \text{CO}_2$ and $\text{MnSiO}_3 + \text{MnCO}_3 = \text{Mn}_2\text{SiO}_4 + \text{CO}_2$ in $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ gas mixtures at total pressure of 500 bars // *Contrib. Miner. Petrol.* 1975. Vol. 52. P. 261–266.
- Cenki-Tok B., Chopin C.* Coexisting calderite and spessartine garnets in eclogitic-facies metacherts of Western Alps // *Mineralogy and Petrology*. 2006. Vol. 88. P. 47–68.
- 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 // *Phil. Trans. Roy. Soc. London*. 1985. Vol. 315. 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.
- Corliss J. B.* The origin of metal-bearing submarine hydrothermal solutions // *J. of Geophys. Research*. 1971. Vol. 76. P. 8128–8138.
- Corliss J. B., Lyle M., Dymond J., Crane K.* The chemistry of hydrothermal mounds near the Galapagos Rift // *Earth and Planetary Science Letters*. 1978. Vol. 40. P. 12–24.
- 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 // *Econ. Geol.* 1982. Vol. 77, N 3. P. 519–540.
- Dann P. J.* Manganese humites and leucophoenicites from Franklin and Sterling Hill, New Jersey: parageneses, compositions and implications for solid solution limits // *Amer. Miner.* 1985. Vol. 70. P. 379–387.
- Dasgupta S.* *P–T–X* relationships during metamorphism of manganese-rich sediments: current status and future studies // *Manganese mineralization: geochemistry and mineralogy of terrestrial and marine deposits*. Geol. Soc. Spec. publication. London, 1997. N 19. P. 327–337.
- Dasgupta H. S., Manickavasagam R. M.* Regional metamorphism of non-calcareous manganiferous sediments from India and related petrogenetic grid for a part of the system Mn–Fe–Si–O // *J. Petrol.* 1981. Vol. 22. P. 363–396.
- Dasgupta S., Chakraborti S., Sengupta P., Bhattacharya P. K., Banerjee H.* Compositional characteristics of kinositalite from the Sausar Group, India // *Amer. Miner.* 1989a. Vol. 74. P. 200–202.
- Dasgupta S., Sengupta P., Bhattacharya P. K.* e. a. Mineral reaction in manganese oxide rock: *P–T–X* phase relations // *Econom. Geol.* 1989b. Vol. 84. P. 434–443.
- Dasgupta S., Chakraborti S., Sengupta P.* e. a. Manganese-rich minerals of the pumpellyite group from the Precambrian Sausar Group, India // *Amer. Miner.* 1991. Vol. 76. P. 241–245.
- Dasgupta S., Roy S., Fukuoka M.* Depositional model for manganese oxide and carbonate deposits of the precambrian Sausar Group, India // *Econ. Geol.* 1992. Vol. 87. P. 1412–1418.
- Dasgupta S., Hariya Y., Miura H.* Compositional limits of manganese carbonates and silicates in granulite facies metamorphosed deposits of Garbham, Eastern Ghats, India // *Resource Geology. Spec. Issue*. 1993. N 17. P. 43–49.
- De Villiers J. P. R.* The crystal structure of braunite II and its relation to bixbyite and braunite // *Amer. Miner.* 1980. Vol. 65. P. 756–765.
- Edmond J. M., Von Damm K. L., McDuff R. E., Measures C. J.* Chemistry of hot springs on the East Pacific rise and their effluent dispersal // *Nature*. 1982. Vol. 297, N 5863. P. 187–191.
- Eggleton R. A., Pennington J. H., Freeman R. S., Threadgold I. M.* Structural aspect of the hisingerite-neotocite series // *Clay. Miner.* 1983. Vol. 18, N 1. P. 21–31.
- Eggleton R. A., Guggenheim S.* The use of electron optical methods to determine the crystal structure of a modulated phyllosilicate: Parsetensite // *Amer. Miner.* 1994. Vol. 79. P. 426–437.
- 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.
- Erd R. C., Ohashi Y.* Santaclarite, a new calcium-manganese silicate hydrate from California // *Amer. Miner.* 1984. Vol. 69. P. 200–206.
- Evans B. W., Guggenheim S.* Talc, pyrophyllite and related minerals // *Hydrous phyllosilicates (exclusive of micas)* // *Review in mineralogy*. 1988. Vol. 19. P. 225–294.
- Fan Delian, Liu Tiebing, Ye Jie.* The process of formation of the manganese carbonate deposits hosted in black shale series // *Economic geology*. 1992. Vol. 87. P. 1419–1429.
- Faryad S. W.* Mineralogy of the Mn-rich rocks from greenschist facies sequences of the Gemericum, West Carpathians, Slovakia // *N. Jb. Miner. Mh.* 1994. Vol. 10. P. 464–480.
- Fermor L. L.* The manganese ore deposits of the India // *Memoir Geol. Surv. India*. 1909. Vol. 37. 610 p.
- Flaschen S. S., Osborn E. F.* Studies of the system iron oxide-silica-water at low oxygen partial pressures // *Econom. Geol.* 1957. Vol. 52. P. 923–943.
- 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 // *Econom. Geol.* 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.

- Franz G., Liebsher A. Physical and chemical properties of the epidote minerals // Review in Miner. Geochem. 2004. Vol. 56. P. 1–82.
- 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. Cosmochim. Acta. 1979. Vol. 43. P. 1075–1099.
- Gnos E., Peters Tj. Tephroite-hausmannite-galaxite from a granulite-facies manganese rock of United Arab Emirates // Contrib. Miner. Petrol. 1995. Vol. 120. P. 372–377.
- Grenne T., Slack J. F. Bedded jaspers of the ordovician Lokken ophiolite, Norway: seafloor deposition and diagenetic maturation of hydrothermal plume-derived silica-iron gels // Mineralium Deposita. 2003. Vol. 38. P. 625–639.
- Grubb P. L. C. Silicates and their paragenesis in the Brockman iron Formation of Wittenoom Gorge, Western Australia // Econom. Geol. 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. Miner. 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. 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. Miner. 1998. Vol. 36. P. 163–179.
- Gustafson W. I. The stability of andradite, hedenbergite and related minerals in the system Ca–Fe–Si–O–H // J. Petrol. 1974. Vol. 15. P. 455–496.
- Gutzmer J., Beukers N. J. Mineral paragenesis of the Kalahari manganese field, South Africa // Ore geology reviews. 1996. Vol. 11. P. 405–428.
- Gutzmer J., Beukers N. J. The manganese formation of the neoproterozoic Penganga group, India – revision of an enigma // Econom. Geol. 1998. Vol. 93. P. 1091–1102.
- Gutzmer J., Pack A., Luders V. e. a. Formation of jasper and andradite during low-temperature hydrothermal seafloor metamorphism, Ongeluk Formation, South Africa // Contrib. Miner. Petrol. 2001. Vol. 142. P. 27–42.
- Gutzmer J., Schaefer M. O., Beukes N. J. Red bed-hosted oncolitic manganese ore of the paleoproterozoic Soutpansberg group, Bronkhorstfontein, South Africa // Econom. Geol. 2002. Vol. 97. P. 1151–1166.
- Hartway J. C., Degens E. T. Methane-Derived Marine Carbonates of Pleistocene Age // Science. 1969. Vol. 165, N 3894. P. 690–692.
- Hawthorne F. C., Oberti R. On the classification of amphiboles // Can. Miner. 2006. Vol. 44. P. 1–21.
- Hayashi K.-I., El Rhazi M. Oxygen isotope study of metamorphosed manganese deposits of the Noda-Tamagawa mine, Northeast Japan // Econom. Geol. 2003. Vol. 98. P. 181–189.
- Hein J. R., Koski R. A. Bacterially mediated diagenetic origin for chert-hosted manganese deposits in the Franciscan Complex, California Coast Ranges // Geology. 1987. Vol. 15. P. 722–726.
- Hein J. R., Koski R. A., Embley R. W., Reid J., Chang S.-W. Diffuse-flow hydrothermal field in an oceanic fracture zone setting, northeast Pacific: deposit composition // Expl. Miner. Geol. 1999. Vol. 8. P. 299–322.
- Hein J. R., Clague D. A., Koski R. A., Embley R. W., Dunham R. E. Metalliferous sediment and silica-hematite deposit within the Blanco fracture zone, Northern Pacific // Marine Georesources and Geotechnology. 2008. Vol. 26. P. 317–339.
- Hein J. R., Schulz M. S., Dunham R. E., Stern R. J., Bloomer S. H. Diffuse flow hydrothermal manganese mineralization along the active Mariana 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.
- Herzig P. M., Becker K. P., Stoffers P., Backer H., Blum N. Hydrothermal silica chimney field in the Galapagos Spreading Center at 86 °W // Earth and Planetary Science Letters. 1988. Vol. 89. P. 261–272.
- Hey M. N. A new review of the chlorites // Miner. Mag. 1954. Vol. 30. P. 277–292.
- Hirata D., Yamashita H., Imanaga I., Takahashi H., Kato A. Manganoan grossular-piemontite association in a low grade metamorphic manganese ore from the Dainichi mine, Hadano City, Kanagawa Prefecture, Japan // Miner. J. 1995. Vol. 17, N 5. P. 211–218.
- Hoefs J. Stable isotope geochemistry. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 2009. 285 p.
- Honnorez J., Von Herzen R. P., Barrett T. J. 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.
- Hovland M., Irvin H. Habitat of methanogenic carbonate cemented sediments in the North Sea // Bact. Gas. Proc. Conf. (Milan, Sept. 25–26, 1989). Paris, 1992. P. 157–172.
- 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. at Cosmochim. Acta. 1996. Vol. 60. P. 1399–1413.
- Huebner J. S. Stability relation of minerals in the system Mn–Si–C–O: ph. D. Thesis. Baltimore, USA: The Johns Hopkins University, 1967. 279 p.
- Huebner J. S. Stability relation of rhodochrosite in the system manganese-carbon-oxygen // Amer. Miner. 1969. Vol. 54. P. 457–481.
- Huebner J. S., Flohr M. J. K., Grossman J. N. Chemical fluxes and origin of manganese carbonate-oxide-silicate deposit in bedded chert // Chem. Geol. 1992. Vol. 100. P. 93–118.

- Ishida K., Hawthorne F. C., Hirowatari F.* Shirozulite, $\text{KMn}^{2+}_3(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, a new manganese-dominant trioctahedral mica: description and crystal structure // *Amer. Miner.* 2004. Vol. 89. P. 232–238.
- Jakob J.* Vier Mangansilicate aus dem Val d'Err (Kr.Graubunden) // *Schweiz. Miner. Petrogr. Mitt.* 1923. Vol. 3. P. 227–237.
- Jimenez-Millan J., Velilla N.* Compositional variation of piemontites from different Mn-rich rock-types of the Iberian Massif (SW Spain) // *Eur. J. Miner.* 1993. Vol. 5. P. 961–970.
- Jimenez-Millan J., Velilla N.* Mineralogy and geochemistry of reduced manganese carbonate-silicate rocks from the Aracena area (Iberian Massif, SW Spain) // *N. Jb. Miner. Abh.* 1994. Vol. 166. P. 193–209.
- Kato T.* New data on the so-called bementite // *J. Japan Assoc. Miner. Petrol. Econom. Geol.* 1963. Vol. 49. P. 93–103.
- Kato A., Matsubara S.* Ribbeite from the Kaso mine, Kanuma City, Tochigi Prefecture, Japan // *Miner. J.* 1994. Vol. 17, N 2. P. 77–82.
- Kato T., Takeuchi Y.* Crystal structure and submicroscopic textures of layered manganese silicates // *Miner. J.* 1980. Vol. 14. P. 165–178.
- Kawachi Y., Grapre R. H., Coombs D. S., Dowsf M.* Mineralogy and petrology of a piemontite-bearing schist, western Otago, New Zealand // *J. Metamorph. Geol.* 1983. Vol. 1. P. 353–372.
- Kerrick D. M.* Review of metamorphic mixed-volatile ($\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$) equilibria // *Amer. Miner.* 1974. Vol. 59. P. 729–762.
- Keskinen M., Liou J. G.* Synthesis and stability relations of Mn–Al piemontite, $\text{Ca}_2\text{MnAl}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$ // *Amer. Miner.* 1979. Vol. 64. P. 317–328.
- Keskinen M., Liou J. G.* Stability relations of manganese-iron-aluminum piemontite // *J. Metamorph. Geol.* 1987. Vol. 5. P. 495–507.
- Konhauser K.* Introduction to geomicrobiology. New York; London: Blackwell Publishing, 2007. 425 p.
- Krauskopf K. B.* Separation of manganese from iron in sedimentary processes // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1957. Vol. 12. P. 61–84.
- Leake B. E., Farrow C. M., Chao F., Nayak V. K.* Winchite re-discovered from the type locality in India // *Miner. Mag.* 1986. Vol. 50. P. 173–175.
- Leake B. E., Woolley A. R., Arps C. E. S. e. a.* Nomenclature of amphiboles // *Eur. J. Miner.* 1997. Vol. 9. P. 623–651.
- Leake B. E., Woolley A. R., Birch W. D. e. a.* Nomenclature of amphiboles: additions and revisions to the international mineralogical association's amphibole nomenclature // *Зап. Всерос. минер. об-ва.* 2004. № 4. С. 31–38.
- Liou J. S.* Stability relations of the andradite-quartz in the system Ca–Fe–Si–O–H // *Amer. Miner.* 1974. Vol. 59. P. 1016–1025.
- 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.
- 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.
- Mancini F., Alviola R., Marshall B., Satoh H., Papunen H.* The manganese silicate rocks of the early proterozoic Vittinki group, southwestern Finland: metamorphic grade and genetic interpretations // *Can. Miner.* 2000. Vol. 38. P. 1103–1124.
- Marchesini M., Ragano R.* The Val Graveglia manganese district, Liguria, Italy // *Miner. Record.* 2001. Vol. 32. P. 349–379.
- Marchig V., Erzinger J., Rosch H.* Sediments from a hydrothermal field in the central valley of the Galapagos rift spreading center // *Marine Geology.* 1987. Vol. 76. P. 243–251.
- Marescotti P., Frezzotti M. L.* Alteration of braunite ores from Eastern Liguria (Italy) during syntectonic veining processes: mineralogy and fluid inclusions // *Eur. J. Miner.* 2000. Vol. 12. P. 341–356.
- Maresch W. V., Mottana A.* The pyroxmangite-rhodonite transformation for the MnSiO_3 composition // *Contrib. Miner. Petrol.* 1976. Vol. 55. P. 69–79.
- Matsubara S., Kato A.* A barian bannisterite from Japan // *Miner. Mag.* 1989. Vol. 53. P. 85–87.
- Maynard J. B.* Geochemistry of sedimentary ore deposits. New York; Heidelberg; Berlin: Springer-Verlag, 1983. 350 p.
- Maynard J. B.* Manganiferous sediments, rocks and ores // *Treatise on Geochemistry.* Vol. 7: Sediments, diagenesis, and sedimentary rocks. New York e. a.: Elsevier, 2003. P. 289–308.
- Melcher F.* Genesis of chemical sediments in Birimian greenstone belts: evidence from gondites and related manganese-bearing rocks from northern Ghana // *Miner. Mag.* 1995. Vol. 59. P. 229–251.
- Miyano T., Beukes N. J.* Physicochemical environments for the formation of quartz-free manganese oxide ores from the early proterozoic Hotazel formation, Kalahari manganese field, South Africa // *Econom. Geol.* 1987. Vol. 82. P. 706–718.
- Morimoto N., Fabries J., Ferguson A.K. e. a.* Nomenclature of pyroxenes // *Amer. Miner.* 1988. Vol. 73. P. 1123–1133.
- 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.
- Mukhopadhyay S., Roy S., Fukuoka M., Dasgupta S.* Control of evolution of mineral assemblages in ultra-temperature metamorphosed Mn-carbonate-silicate rocks from the Eastern Ghats Belt, India // *Eur. J. Miner.* 2002. Vol. 4. 5. P. 73–83.

- Munteanu M., Marincea S., Kasper H. U. e. a. Black chert-hosted manganese deposits from the Bistritei Mountains, Eastern Carpathians (Romania): petrography, genesis and metamorphic evolution // *Ore geology reviews*. 2004. Vol. 24. P. 45–65.
- 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.
- 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., 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. Cosmochim. Acta*. 1988. Vol. 52. P. 2679–2685.
- Ozawa T., Takahata T., Buseck P. R. A hydrous manganese phyllosilicate with 12 Å basal spacing // *Intern. Miner. Association 14th general meeting: abstracts*. 1986. P. 194.
- Passaglia E., Gottardi G. Crystal chemistry and nomenclature of pumpellyites and julgoldites // *Can. Miner.* 1973. Vol. 12. P. 219–223.
- Peacor D. R., Essen E. J. Caryopilite – a member of the friedelite rather than the serpentine group // *Amer. Miner.* 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. Miner.* 1987. Vol. 72. P. 213–216.
- Peters Tj. Piroxangite: stability in H₂O–CO₂ mixtures at a total pressure of 2000 bars // *Contrib. Miner. Petrol.* 1971. Vol. 32. P. 267–273.
- Peters Tj., Schwander H., Trommsdorff V. Assemblages among tephroite, pyroxmangite, rhodochrosite, quartz: experimental data and occurrences in the Rhetic Alps // *Contrib. Miner. Petrol.* 1973. Vol. 42. P. 325–332.
- Peters Tj., Trommsdorff V., Sommerauer J. Manganese pyroxenoids and carbonates: critical phase relations in metamorphic assemblages from the Alps // *Contrib. Miner. Petrol.* 1978. Vol. 66. P. 383–388.
- Polgari M. Manganese geochemistry – reflected by black shale formation and diagenetic processes // *Laboratory for Geochemical Research, Hungarian Academy of Sciences*. 1993. P. 207–218.
- 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 FeO–SiO₂–H₂O // *Can. Miner.* 1998. Vol. 36. P. 147–162.
- Reinecke T. Crystal chemistry and reaction relation of piemontites and thulites from highly oxidized low grade metamorphic rocks at Vitali, Andros Island, Greece // *Contrib. Miner. Petrol.* 1986a. Vol. 93. P. 56–76.
- 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.* 1986b. Vol. 94. P. 110–126.
- Rieder M., Cavazzini G., Dyakonov Y. S. e. a. Nomenclature of the mica // *Can. Miner.* 1998. Vol. 36. P. 905–912.
- Robert J. L., Maury R. C. Natural occurrence of a (Fe, Mn, Mg) tetrasilicic potassium mica // *Contrib. Miner. Petrol.* 1979. Vol. 68, N 2. P. 117–123.
- Robie R. A., Huebner S., Hemingway B. S. Heat capacities and thermodynamic properties of braunite (Mn₇SiO₁₂) and rhodonite (MnSiO₃) // *Amer. Miner.* 1995. Vol. 80. P. 560–575.
- Roy S., Dasgupta S., Majumdar N. e. a. Petrology of manganese silicate-carbonate-oxide rock of Sausar Group, India // *N. Jb. Miner. Mh.* 1986. Vol. 12. P. 561–568.
- Sameshima T., Kawachi Y. Coombite, Mn analogie of zussmanite, and associated Mn-silicate, patsettensite and caryopilite, from southeast Otago, New Zealand // *New Zealand of Geology and Geophysics*. 1991. Vol. 34. P. 329–335.
- Sanero E., Gottardi G. Nomenclature and crystalchemistry of axinites // *Amer. Miner.* 1968. Vol. 53. P. 1407–1411.
- Schiffman P., Liou J. G. Synthesis of Fe-pumpellyite and its stability relations with epidote // *J. of Metamorphic Geology*. 1983. Vol. 1. P. 91–101.
- Schreyer W., Bernhard H.-J., Medenbach O. Petrologic evidence for a rhodochrosite precursor of spessartine in coticules of the Venn-Stavelot massif, Belgium // *Miner. Magazine*. 1992. Vol. 56. P. 527–532.
- Shah M. T., Khan A. Geochemistry and origin of Mn-deposits in the Waziristan ophiolite complex, north Waziristan, Pakistan // *Mineralium Deposita*. 1999. Vol. 34. P. 697–704.
- Smith M. L., Frondel C. The related layered minerals ganophyllite, bannisterite and stilpnomelane // *Miner. Magazine*. 1968. Vol. 36. P. 893–913.
- Strunz H., Nickel E. H. *Strunz mineralogical tables*. Stuttgart: Schweizerbartsche Verlagsbuchhandlung, 2001. 870 p.
- Tagai T., Joswig W., Fuess H. Neutron diffraction study of babingtonite at 80 K // *Miner. J.* 1990. Vol. 15, N 1. P. 8–18.
- Theye T., Fransolet A.-M. Virtually pure ottrelite 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.
- Varentsov I. M. *Sedimentary manganese ores*. Amsterdam; London; New York: Elsevier Publishing Co, 1964. 119 p.
- Von Rad U., Rosch H., Berner U. e. a. Authigenic carbonates derived from oxidized methane vented from the Makran accretionary prism of Pakistan // *Marine Geology*. 1996. Vol. 136, N 1–2. P. 55–77.
- Winter G. A., Essene E. J., Peacor D. R. Carbonates and pyroxenoids from manganese deposit near Bald Knob, North Carolina // *Amer. Miner.* 1981. Vol. 66. P. 278–289.

Winter G. A., Essene E. J., Peacor D. R. Mn-humites from Bald Knob, North Carolina: mineralogy and phase equilibria // *Amer. Miner.* 1983. Vol. 68. P. 951–959.

Yau Y. C., Peacor D. R. Jerrygibbsite-leucophoenicite mixed layering and general relations between the humite and leucophoenicite families // *Amer. Miner.* 1986. Vol. 71. P. 985–988.

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.

Yui T. F., Lo C. H., Lee C. W. Mineralogy and petrology of metamorphosed manganese-rich rocks in the area of Santzan River, eastern Taiwan // *N. Jb. Miner. Abh.* 1989. Vol. 3. P. 249–268.

П р и л о ж е н и я

1. Химический состав (масс. %) силицитов месторождения Кызыл-Таш

Компонент	Джаспериты													Яшмы	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
SiO ₂	90.70	90.70	90.70	88.30	91.40	78.70	87.30	80.50	92.60	85.70	96.00	83.10	72.20	89.10	85.10
TiO ₂	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.24	0.03
Al ₂ O ₃	0.12	0.37	<0.10	<0.10	<0.10	0.19	0.17	<0.10	0.47	0.35	<0.10	0.77	0.12	1.40	3.00
Fe ₂ O ₃ ^{общ}	7.90	8.30	9.40	11.10	7.80	20.10	11.30	17.10	4.50	8.90	3.90	13.70	13.10	7.50	5.20
MnO ^{общ}	0.22	0.16	0.08	0.19	0.22	0.07	0.40	0.59	0.74	3.70	0.35	0.58	3.50	0.24	1.90
MgO	<0.10	0.11	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	1.10	<0.10	<0.10	<0.10	0.18	<0.10	0.33	2.00
CaO	0.17	0.03	<0.01	0.08	0.13	0.21	0.11	0.38	0.77	0.32	<0.01	1.40	9.50	0.50	1.00
Na ₂ O	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20
K ₂ O	0.02	0.03	<0.01	<0.01	<0.01	0.02	<0.01	<0.01	0.01	0.03	<0.01	<0.01	0.01	0.27	0.02
P ₂ O ₅	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	0.07	0.07	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	0.17	0.07
п.п.п.	<0.30	<0.10	<0.30	<0.30	<0.30	0.42	<0.30	0.33	1.10	1.10	<0.30	0.49	0.78	0.50	1.40
Сумма	99.13	99.70	100.29	99.67	99.55	99.70	99.5	100.07	100.19	100.10	100.35	100.22	99.21	100.25	99.72
Литохимические модули															
(Fe+Mn)/Ti	1011	1062	1188	1417	1008	2527	1472	2225	668	1636	538	1797	2134	32	230
(Al+Ti) · 10 ²	0.25	0.73	0.21	0.21	0.21	0.38	0.34	0.21	0.93	0.70	0.21	1.52	0.25	3.05	5.93
(Fe+Mn) · 10 ²	10.11	10.62	11.88	14.17	10.08	25.27	14.72	22.25	6.68	16.36	5.38	17.97	21.34	9.73	9.19
Al/(Al+Fe+Mn)	0.02	0.06	0.02	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01	0.12	0.04	0.04	0.08	0.01	0.22	0.39
Mn/Fe	0.03	0.02	0.01	0.02	0.03	0.01	0.04	0.04	0.19	0.47	0.10	0.05	0.30	0.04	0.41

П р и м е ч а н и е. Анализы выполнены в лаборатории химического и спектрального анализа ВСЕГЕИ рентгеноспектральным флюоресцентным методом на спектрометре СРМ-25 (аналитик В. В. Петров). *Разновидности пород:* 1–13 – гематит-кварцевые джаспериты: 1 – грубопятнистый джасперит из основания силицитовой постройки (обр. КТ-139/2); 2–8 – брекчиевидные джаспериты, слагающие основной объем силицитовой постройки (2 – обр. КТ-11/1, 3 – обр. КТ-39, 4 – обр. КТ-118, 5 – обр. КТ-126, 6 – обр. КТ-134, 7 – обр. КТ-136, 8 – обр. КТ-204); 9–12 – массивные и микрополосчатые джаспериты из межрудных горизонтов северного участка месторождения (9 – обр. КТ-119, 10 – обр. КТ-122, 11 – обр. КТ-123, 12 – обр. КТ-203), 13 – гематит-андрадит-кварцевый джасперит (обр. КТ-137); 14–15 – яшмы, перекрывающие рудный горизонт северного участка месторождения (14 – обр. КТ-31, 15 – обр. КТ-125). При расчетах литолого-петрохимических индикаторов содержания элементов в массовых процентах были переведены в атомные количества; минимальное содержание Al₂O₃ и TiO₂ принималось за 0.10 и 0.01 масс. % соответственно.

2. Химический состав (масс. %) оксидно-карбонатно-силикатных марганцевых пород месторождения Кызыл-Таш

Компонент	Разновидности пород															
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
SiO ₂	24.00	31.30	18.60	32.90	35.60	32.90	39.60	33.40	46.10	42.10	61.30	41.50	41.90	25.30	39.30	35.10
TiO ₂	0.06	0.12	0.12	0.06	0.17	0.06	0.11	0.17	<0.01	0.02	<0.01	0.05	0.06	<0.01	<0.01	<0.01
Al ₂ O ₃	1.21	1.20	0.91	1.80	2.70	1.80	6.90	4.10	0.90	0.10	0.48	0.98	0.55	0.55	1.00	2.50
Fe ₂ O ₃ ^{общ}	1.50	1.90	3.70	4.00	5.50	4.00	3.10	6.30	1.80	3.20	0.88	5.20	6.80	5.40	12.40	22.80
MnO ^{общ}	56.84	55.18	54.40	41.80	34.70	41.80	37.20	30.20	37.50	36.60	14.60	32.90	35.30	24.10	26.40	14.50
MgO	0.64	0.53	0.55	0.94	1.40	0.94	0.96	0.98	0.33	0.51	0.37	0.59	0.62	0.72	0.53	0.57
CaO	9.00	3.50	13.30	12.00	9.10	12.00	7.80	19.30	11.80	14.00	14.10	14.70	11.50	28.30	18.40	23.70
Na ₂ O	0.70	<0.20	0.26	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20
K ₂ O	0.02	1.10	<0.01	<0.01	0.14	<0.01	0.03	0.02	<0.01	<0.01	0.05	<0.01	<0.01	0.05	<0.01	<0.01
P ₂ O ₅	<0.05	<0.05	0.07	0.07	0.10	0.07	0.06	0.07	<0.05	0.05	<0.05	0.07	0.07	<0.05	<0.05	<0.05
п.п.п.	4.80	4.50	7.10	6.40	9.80	6.40	3.80	5.40	0.97	3.00	7.60	3.70	2.80	14.90	2.10	1.20
Сумма	98.76	99.33	99.01	99.98	99.21	99.98	99.56	99.94	99.40	99.48	99.38	99.68	99.61	99.32	100.13	100.37

Компонент	Разновидности пород															
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Литохимические модули																
(Fe+Mn)/Ti	1025	5344	542	799	266	471	402	240	5511	1853	2168	882	729	4073	5274	4899
(Al+Ti) · 10 ²	2.43	2.50	1.94	3.61	5.51	5.23	13.68	8.25	1.78	0.23	0.95	1.98	1.16	1.09	1.97	4.91
(Fe+Mn) · 10 ²	82.00	80.16	81.31	63.93	55.80	61.25	56.32	50.46	55.11	55.60	21.68	52.89	58.28	40.73	52.74	48.99
Al/(Al+Fe+Mn)	0.03	0.03	0.02	0.05	0.09	0.08	13.68	0.14	0.03	0.01	0.03	0.04	0.02	0.03	0.04	0.09
Mn/Fe	46.62	32.68	16.56	11.76	7.10	5.43	13.52	5.40	23.49	12.86	18.71	7.12	5.84	5.03	2.40	0.72
Mn/(Mn+Si)	0.67	0.60	0.71	0.52	0.48	0.51	0.45	0.43	0.41	0.41	0.17	0.40	0.42	0.45	0.36	0.26

Примечание. Анализы выполнены в лаборатории химического и спектрального анализа ВСЕГЕИ рентгеноспектральным флюоресцентным методом на спектрометре СРМ-25 (аналитик В. В. Петров). *Разновидности пород*: 1–3 – карнопилит-карбонат-тефроитовые (1 – обр. КТ-5-7, 2 – обр. КТ-20, 3 – обр. КТ-116); 4 – карнопилит-родонит-тефроитовые (обр. КТ-140); 5 и 6 – карнопилитовые (5 – обр. КТ-44, 6 – обр. КТ-133); 7 и 8 – родонит-гроссуляр-карнопилитовые (7 – обр. КТ-107-12, 8 – обр. КТ-109-3); 9 и 10 – родонитовые (9 – обр. КТ-41, 10 – обр. КТ-43-2); 11 – кальцит-родонит-кварцевые (обр. КТ-1-1); 12–14 – андрадит-родонитовые (12 – обр. КТ-43-12, 13 – обр. КТ-43-12, 14 – обр. КТ-115-4); 15 и 16 – родонит-гематит-андрадитовые (15 – обр. КТ-46-1, 16 – обр. КТ-46-3). При расчетах литолого-петрохимических индикаторов содержания элементов в массовых процентах были переведены в атомные количества; минимальное содержание Al₂O₃ и TiO₂ принималось за 0.10 и 0.01 масс. % соответственно.

3. Химический состав (масс. %) оксидно-карбонатно-силикатных марганцевых пород

Компонент	Месторождение										
	Казган-Таш						Кожаевское				Средне-Файзулинское
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
SiO ₂	15.40	22.80	33.30	40.20	40.40	36.80	27.60	21.90	45.30	48.70	32.70
TiO ₂	0.01	0.01	0.02	0.01	0.05	0.01	0.22	0.03	<0.01	0.64	0.07
Al ₂ O ₃	0.09	1.16	1.16	<0.05	0.80	4.44	2.30	0.94	0.92	7.30	1.90
Fe ₂ O ₃ ^{общ}	4.89	12.70	12.90	8.22	15.50	7.34	5.00	1.50	4.60	10.30	17.60
MnO ^{общ}	34.20	32.50	36.40	43.30	35.80	32.60	53.70	71.00	35.60	18.70	31.40
MgO	<0.05	0.21	0.11	<0.05	0.07	<0.05	1.50	0.24	0.57	2.90	0.68
CaO	25.40	18.80	11.30	5.61	3.75	12.60	1.60	1.90	11.20	6.10	11.30
BaO	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	1.70	0.65	0.04	0.07	н.о.
Na ₂ O	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.20	<0.20	<0.20	4.00	0.44
K ₂ O	0.03	0.07	0.05	0.07	0.13	0.08	0.02	<0.01	<0.01	0.10	0.01
P ₂ O ₅	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	0.07	0.06	0.11	0.16	0.08	<0.05	0.13
п.п.п.	20.20	11.80	4.98	2.11	3.48	6.12	6.20	1.80	1.60	1.30	3.60
Сумма	100.22	100.05	100.22	99.52	100.05	100.05	99.95	100.12	99.91	100.11	99.82
Литохимические модули											
(Fe+Mn)/Ti	5428	6165	2246	7128	1163	5510	292	2547	5589	4903	736
(Al+Ti) · 10 ²	0.19	2.28	2.93	0.11	1.63	8.72	4.79	1.88	1.81	15.11	3.82
(Fe+Mn) · 10 ²	54.28	61.65	67.40	71.28	69.80	55.10	81.88	101.88	55.89	39.22	66.22
Al/(Al+Fe+Mn)	0.03	0.04	0.04	0.001	0.02	0.14	0.05	0.02	0.03	0.27	0.05
Mn/Fe	7.88	2.88	3.18	5.93	2.60	5.00	12.10	53.19	8.72	2.05	2.01
Mn/(Mn+Si)	0.65	0.55	0.48	0.48	0.43	0.43	0.62	0.73	0.40	0.25	0.45

Примечание. Анализы выполнены в лаборатории спектрального анализа ВСЕГЕИ рентгеноспектральным флюоресцентным методом на спектрометре ARL-9800 (Швейцария) (аналитик Б. А. Цимошенко); н.о. – элемент не определялся. *Разновидности пород*: 1 и 2 – андрадит-гематит-кальцит-тефроитовые (1 – обр. Кз-2, 2 – обр. Кз-10); 3 – карнопилит-гематит-родонитовая (обр. Кз-8); 4 и 5 – гематит-родонитовые (4 – обр. Кз-1, 5 – обр. Кз-3), 6 – эпидот-гематит-родонитовая (обр. Кз-4); 7 и 8 – родохрозит-тефроит-гаусманнитовые (7 – обр. Кж-1, 8 – обр. Кж-302); 9 – родонитовая (обр. Кж-9); 10 – альбит-гематит-гроссулярная (обр. Кж-4); 11 – родонит-гематит-андрадитовая (обр. Фз-24-98). При расчетах литолого-петрохимических индикаторов содержания элементов в массовых процентах были переведены в атомные количества; минимальное содержание Al₂O₃ и TiO₂ принималось за 0.10 и 0.01 масс. % соответственно.

4. Химический состав (масс. %) пород Уразовского месторождения

Компонент	Породы															
	вещающие						оксидно-карбонатно-силикатные марганцевые									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
SiO ₂	97.20	72.70	85.00	92.00	55.20	61.40	46.10	36.70	40.70	45.40	43.50	35.60	60.90	40.80	57.30	55.70
TiO ₂	<0.01	<0.01	0.11	0.04	1.20	0.49	<0.01	<0.01	0.04	0.03	0.06	0.10	0.03	0.94	0.76	0.85
Al ₂ O ₃	<0.10	0.85	4.10	3.20	24.10	20.40	0.59	1.80	1.20	0.33	3.30	2.20	13.50	17.90	12.50	12.80
Fe ₂ O ₃ ^{общ}	2.30	16.00	6.90	2.60	2.50	4.80	3.30	19.20	9.00	4.40	4.50	2.70	6.00	10.60	7.70	8.20
MnO ^{общ}	0.06	1.30	0.24	0.23	0.18	0.08	35.30	13.40	28.60	34.20	31.10	37.10	2.60	4.50	3.70	3.80
MgO	<0.10	0.10	1.70	0.41	3.00	2.20	0.56	0.90	0.95	0.87	1.30	2.40	1.10	3.50	1.10	1.10
CaO	<0.01	9.00	0.12	0.04	0.44	0.17	12.30	26.80	17.60	12.70	12.80	11.30	13.30	17.20	12.90	13.90
BaO	<0.01	<0.01	0.04	0.02	0.39	0.33	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.02	0.10	0.13	0.14
Na ₂ O	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20
K ₂ O	<0.01	<0.01	0.69	0.63	5.30	5.60	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.02	<0.01	<0.01	<0.01
P ₂ O ₅	<0.05	<0.05	0.05	0.05	0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	0.06	0.08	<0.05	<0.05	0.06	0.37	0.29
п.п.п.	0.13	0.25	1.60	1.00	7.70	4.90	1.50	1.60	1.60	1.60	3.10	8.00	2.30	4.10	3.10	3.20
Сумма	99.69	100.20	100.55	100.22	100.06	100.37	99.69	100.40	99.69	99.59	99.74	99.40	99.77	99.70	99.56	99.98
Литохимические модули																
(Fe+Mn)/Ti	152	2186	64	72	2	10	5389	4297	1032	1274	619	428	280	17	16	15
(Al+Ti) · 10 ²	1.01	1.68	8.18	6.33	48.78	40.63	1.17	3.54	2.40	0.36	6.55	4.45	26.53	36.30	25.47	26.17
(Fe+Mn) · 10 ²	1.52	21.87	8.98	3.58	3.38	6.12	53.89	42.94	51.59	50.97	49.48	55.68	11.18	19.61	14.86	15.63
Al/(Al+Fe+Mn)	0.04	0.07	0.47	0.64	0.93	0.87	0.02	0.08	0.04	0.07	0.12	0.07	0.70	0.64	0.62	0.62
Mn/Fe	0.06	0.09	0.04	0.10	0.08	0.02	12.05	0.79	3.58	17.45	7.77	15.47	0.49	0.48	0.54	0.52
Mn/(Mn+Si)	<0.01	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.39	0.24	0.37	0.39	0.38	0.47	0.03	0.08	0.05	0.05

Примечание. Анализы выполнены в лаборатории химического и спектрального анализа ВСЕГЕИ рентгеноспектральным флуоресцентным методом на спектрометре СРМ-25 (аналитик В. В. Петров). *Вещающие породы:* 1 и 2 – джаспериты; 1 – гематит-кварцевый (обр. Ур-13), 2 – гематит-андрадит-кварцевый (обр. Ур-9); 3 и 4 – яшмы (3 – обр. Ур-1, 4 – обр. Ур-7); 5 и 6 – алевриты (5 – обр. Ур-2, 6 – обр. Ур-3). *Разновидности марганцевых пород:* 7–10 – андрадит-родонитовые (7 – обр. Ур-19, 8 и 9 – обр. Ур-50 (8 – участок, обогащенный гранатом, 9 – участок с невысоким содержанием граната), 10 – обр. Ур-52); 11 – эпидот-родонитовая (обр. Ур-51); 12 – кальцит-кариопилит-родонитовая (обр. Ур-53); 13–16 – кварц-пьемонтитовые (марганцевистые алевриты и туффиты) (13 и 14 – обр. Ур-10, 15 и 16 – обр. Ур-11). При расчетах литолого-петрохимических индикаторов содержания элементов в массовых процентах были переведены в атомные количества; минимальное содержание Al₂O₃ и TiO₂ принималось за 0.10 и 0.01 масс. % соответственно.

5. Химический состав (масс. %) оксидно-карбонатно-силикатных марганцевых пород Южно-Файзуллинского месторождения

Компонент	Разновидности пород															
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
SiO ₂	17.80	13.40	10.50	22.90	25.30	24.40	19.90	32.90	43.50	41.10	49.70	63.00	60.70	60.10	11.40	65.30
TiO ₂	0.02	0.05	0.03	0.03	0.05	0.03	0.18	0.22	0.20	0.02	0.03	0.05	<0.01	<0.01	0.09	<0.01
Al ₂ O ₃	0.45	0.55	0.29	1.50	0.90	1.10	2.80	3.20	3.40	0.58	1.00	5.10	0.92	0.38	1.80	0.65
Fe ₂ O ₃ ^{общ}	0.58	0.64	0.84	0.65	0.62	0.88	1.80	3.40	3.60	1.10	1.40	1.30	1.00	0.68	2.30	3.80
MnO ^{общ}	62.40	72.20	66.70	65.50	58.70	58.30	49.20	39.50	38.10	49.00	37.70	16.90	23.50	21.20	45.60	22.10
MgO	1.50	2.90	1.80	0.87	1.10	0.74	3.60	4.70	4.00	1.10	0.78	1.20	1.90	0.69	2.50	1.80
CaO	1.30	1.00	1.60	1.50	2.30	2.00	2.50	2.50	2.10	2.70	1.80	2.90	2.70	3.30	7.00	1.10
Na ₂ O	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20
K ₂ O	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.10	<0.01	<0.01	0.33	0.22	<0.01	<0.01	0.07	<0.01	<0.01	0.04	<0.01
P ₂ O ₅	0.17	0.14	0.17	0.07	0.07	0.12	0.10	0.10	0.11	0.06	0.09	0.06	<0.05	<0.05	<0.05	0.07
п.п.п.	16.00	9.00	17.90	7.10	10.90	12.50	19.60	13.10	4.90	4.69	7.84	9.70	9.20	13.90	29.50	5.20
Сумма	100.22	99.88	99.83	100.12	100.04	100.07	99.68	99.95	100.13	100.25	100.34	100.28	99.92	100.25	100.23	100.02
Литохимические модули																
(Fe+Mn)/Ti	2954	1708	2375	2327	1391	2080	311	214	233	2346	1371	424	3435	3071	610	3588
(Al+Ti) · 10 ²	0.91	1.14	0.61	3.00	1.80	2.20	5.72	6.60	6.90	1.17	2.00	10.06	1.80	0.80	3.60	1.30
(Fe+Mn) · 10 ²	88.62	102.49	94.99	93.10	83.50	83.20	71.55	59.90	58.20	70.39	54.85	25.43	34.40	30.70	67.10	35.90
Al/(Al+Fe+Mn)	0.01	0.01	0.01	0.03	0.02	0.03	0.07	0.09	0.10	0.02	0.03	0.28	0.05	0.02	0.05	0.03

Компонент	Разновидности пород															
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Mn/Fe	120.40	127.11	89.47	113.89	106.00	73.97	30.80	13.09	11.92	50.01	30.34	14.60	26.48	35.13	22.34	6.55
Mn/(Mn+Si)	0.75	0.82	0.84	0.71	0.66	0.67	0.68	0.50	0.42	0.50	0.39	0.18	0.25	0.23	0.77	0.22

Примечание. Анализы выполнены в лаборатории химического и спектрального анализа ВСЕГЕИ рентгеноспектральным флюоресцентным методом на спектрометре СРМ-25 (аналитики В. В. Петров и Б. А. Цимошенко). *Разновидности пород:* 1–4 – родохрозит-тефроит-риббит-гаусманнитовые (1 – обр. Фз-13-97, 2 – обр. Фз-14-97, 3 – обр. Фз-22-97, 4 – обр. Фз-65-00); 5 и 6 – каропилит-риббит-родохрозит-тефроитовые (5 – обр. Фз-61-00, 6 – обр. Фз-63-00); 7–11 – родохрозит-пироксмангитовая (7 – обр. Фз-9-97, агрегат, обогащенный родохрозитом; 8 – обр. Фз-64-00, агрегат, обогащенный гематитом и спессартином; 9 – обр. Фз-67-00, агрегат, обогащенный спессартином и халькопиритом; 10 – обр. Фз-21а-98; 11 – обр. Фз-21б-98, агрегат, обогащенный парсеттенситом); 12 и 13 – родохрозит-пироксмангит-кварцевая (12 – обр. Фз-50-99, 13 – обр. Фз-68-00); 14 и 15 – родохрозит-кварцевая (14 – обр. Фз-66а-00, агрегат, обогащенный кварцем; 15 – обр. Фз-66б-00, агрегат, обогащенный родохрозитом); 16 – пироксмангит-карнопилит-кварцевая. При расчетах литолого-петрохимических индикаторов содержания элементов в массовых процентах были переведены в атомные количества; минимальное содержание TiO_2 принималось за 0.01 масс. %.

6. Химический состав (масс. %) вмещающих пород Биккуловского месторождения

Компонент	Породы														
	Туффиты		Железистые туффиты			Марганцовистые туффиты					Джаспериты		Яшмо-туффиты		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
SiO ₂	52.60	36.60	46.50	39.90	58.80	35.30	38.50	55.50	43.90	43.60	88.60	77.90	73.40	63.00	51.50
TiO ₂	0.40	0.61	0.37	0.37	0.29	0.47	0.57	0.46	0.49	0.82	<0.01	<0.01	0.03	0.09	0.43
Al ₂ O ₃	20.00	13.70	7.12	12.70	6.16	12.50	16.10	15.60	14.70	12.10	0.38	0.52	0.90	1.58	9.09
Fe ₂ O ₃ ^{общ}	5.18	5.69	30.70	24.10	22.60	14.00	8.36	5.24	5.63	8.70	9.18	14.60	22.80	23.60	26.90
MnO ^{общ}	0.37	0.55	3.37	4.61	2.62	18.50	6.56	2.21	14.50	17.00	0.19	0.65	0.16	0.35	0.87
MgO	7.74	3.56	2.02	2.88	1.72	2.29	2.16	3.06	1.73	2.50	1.20	1.24	1.33	1.42	3.33
CaO	3.26	17.40	7.08	11.70	5.79	12.30	20.20	14.00	14.80	10.70	0.16	4.85	0.49	5.56	1.87
Na ₂ O	3.28	1.45	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
K ₂ O	1.30	3.61	0.10	0.10	0.12	0.27	0.19	0.19	0.35	0.50	0.08	0.08	0.10	0.12	2.72
P ₂ O ₅	0.11	<0.05	0.07	0.06	0.61	0.09	0.12	0.13	0.53	0.08	<0.05	<0.05	0.10	<0.05	0.08
п.п.п.	5.69	16.40	2.27	3.70	1.55	4.41	7.15	3.52	3.42	4.14	0.15	0.17	0.24	4.21	3.13
Сумма	99.93	99.57	99.60	100.12	100.26	100.13	99.91	99.91	99.95	100.19	99.94	100.01	99.55	99.93	99.92
Литохимические модули															
(Fe+Mn)/Ti	14	10	94	80	89	74	28	17	45	34	1175	1917	718	362	65
(Al+Ti) · 10 ²	39.72	27.62	13.92	25.36	13.14	25.10	32.28	31.17	29.43	24.76	0.76	1.03	1.80	3.22	18.36
(Fe+Mn) · 10 ²	7.00	7.88	46.13	36.62	31.94	44.10	19.69	9.66	27.46	34.82	11.75	19.17	28.72	39.82	34.86
Al/(Al+Fe+Mn)	0.85	0.77	0.24	0.40	0.29	0.51	0.62	0.76	0.51	0.41	0.06	0.05	0.06	0.07	0.34
Mn/Fe	0.08	0.11	0.12	0.22	0.13	1.49	0.88	0.47	2.90	2.20	0.02	0.05	0.01	0.01	0.04
Mn/(Mn+Si)	0.01	0.01	0.06	0.10	0.04	0.31	0.13	0.03	0.22	0.25	<0.01	0.01	<0.01	<0.01	0.01

Примечание. Анализы выполнены в лаборатории спектрального анализа ВСЕГЕИ рентгеноспектральным флюоресцентным методом на спектрометре ARL-9800 (Швейцария) (аналитик Б. А. Цимошенко). *Породы:* 1 и 2 – туффиты, перекрывающие рудоносную залежь южного участка месторождения (1 – обр. Бк-28, 2 – обр. Бк-29); 3–5 – железистые туффиты южного участка месторождения (3 – обр. Бк-20, 4 – обр. Бк-24, 5 – обр. Бк-25); 6–10 – марганцовистые туффиты южного участка месторождения (парсеттенсит-пумпеллиит-эпидотовая разновидность марганцевых пород) (6 – обр. Бк-38, 7 – обр. Бк-39, 8 – обр. Бк-73, участок, обогащенный кварцем и пумпеллиитом, 9 – обр. Бк-74, 10 – обр. Бк-100); 11 – гематит-кварцевый джасперит (обр. Бк-22); 12 – гематит-андрадит-кварцевый джасперит (обр. Бк-105); 13 и 14 – яшмо-туффиты южного участка месторождения (13 – обр. Бк-23, 14 – обр. Бк-26); 15 – яшмо-туффит северного участка (обр. Бк-27). При расчетах литолого-петрохимических индикаторов содержания элементов в массовых процентах были переведены в атомные количества; минимальное содержание Al₂O₃ и TiO₂ принималось за 0.10 и 0.01 масс. % соответственно.

**7. Химический состав (масс. %) оксидно-карбонатно-силикатных марганцевых пород
Биккуловского месторождения**

Компонент	Разновидности пород															
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
SiO ₂	24.40	34.40	32.40	26.90	38.60	38.70	41.50	35.90	60.80	47.00	56.00	35.80	28.70	39.10	45.10	39.40
TiO ₂	0.04	0.30	0.15	0.06	0.02	0.03	0.03	0.07	0.02	0.04	0.04	0.02	0.41	0.29	0.16	0.16
Al ₂ O ₃	0.89	8.44	1.37	2.11	1.49	0.60	0.63	2.36	0.89	1.99	2.20	2.09	4.01	5.34	5.51	5.21
Fe ₂ O ₃ ^{общ}	2.93	13.10	12.50	13.60	15.10	4.67	5.56	10.20	7.83	11.10	9.06	5.65	28.30	17.70	20.20	20.40
MnO ^{общ}	64.40	23.10	32.50	24.20	21.30	34.20	36.50	27.20	15.50	27.00	17.20	23.30	26.40	19.10	14.60	14.50
MgO	1.25	1.98	1.47	1.25	1.45	1.33	1.40	1.57	1.25	1.71	1.58	1.70	1.64	1.58	1.68	1.50
CaO	1.48	13.80	12.00	19.40	19.90	15.30	12.10	18.80	10.80	12.30	10.90	22.80	6.76	13.50	10.20	15.80
Na ₂ O	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
K ₂ O	0.09	0.21	0.11	0.11	0.08	0.08	0.09	0.09	0.10	0.18	0.13	0.18	0.19	0.20	0.29	0.23
P ₂ O ₅	0.10	0.09	0.10	0.10	<0.05	0.08	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	0.10	0.21	0.16	0.23
п.п.п.	4.73	4.41	7.27	11.80	1.26	5.09	1.42	3.99	2.41	<0.10	2.75	8.30	3.49	2.82	2.08	2.40
Сумма	100.31	99.83	99.87	99.53	99.20	100.08	99.23	100.18	99.60	101.32	99.86	99.84	100.00	99.84	99.98	99.60
Литохимические модули																
(Fe+Mn)/Ti	1887	129	323	648	1629	1350	1459	567	1054	1038	711	1329	142	136	229	230
(Al+Ti) · 10 ²	1.80	16.93	2.88	4.22	2.95	1.22	1.28	4.72	1.78	3.95	4.36	4.13	8.37	10.83	11.00	10.42
(Fe+Mn) · 10 ²	94.36	48.92	61.40	51.08	48.88	54.01	58.36	51.06	31.62	51.91	35.56	39.88	72.56	49.03	45.81	45.92
Al/(Al+Fe+Mn)	0.02	0.25	0.04	0.07	0.06	0.02	0.02	0.08	0.05	0.07	0.11	0.09	0.10	0.18	0.19	0.18
Mn/Fe	24.78	1.99	2.93	2.00	1.59	8.25	7.40	3.00	2.22	2.74	2.14	4.65	1.05	1.22	0.81	0.80
Mn/(Mn+Si)	0.69	0.36	0.46	0.43	0.32	0.43	0.43	0.39	0.17	0.33	0.21	0.35	0.44	0.29	0.21	0.24

Пр и м е ч а н и е. Анализы выполнены в лаборатории спектрального анализа ВСЕГЕИ рентгеноспектральным флюоресцентным методом на спектрометре ARL-9800 (Швейцария) (аналитик Б. А. Цимошенко). В таблице приведены только породы, слагающие рудный пласт. *Разновидности пород*: 1 – родохрозит-кариопилит-гефройтовая (обр. Бк-32); 2 – пумпеллит-пьемонтит-андрадит-кариопилитовая (обр. Бк-72); 3 и 4 – гематит-кальцит-андрадит-кариопилитовая (3 – обр. Бк-1, 4 – обр. Бк-7); 5–13 – кварц-андрадит-родонитовая: анализы 5–8 представляют существенно андрадит-родонитовые агрегаты (5 – обр. Бк-6, 6 – обр. Бк-51, 7 – обр. Бк-60, 8 – обр. Бк-77), анализы 9–13 – родонит-кварц-андрадитовые агрегаты (9 – обр. Бк-50, 10 – обр. Бк-70, 11 – обр. Бк-71, 12 – обр. Бк-76, основная масса породы, 13 – обр. Бк-76, участок, обогащенный гематитом); 14–16 – парцетгенит-гематит-кварц-андрадитовая (14 – обр. Бк-31, 15 – обр. Бк-34, 16 – обр. Бк-35). При расчетах литолого-петрохимических индикаторов содержания элементов в массовых процентах были переведены в атомные количества.

8. Химический состав (масс. %) оксидно-силикатных марганцевых пород

Компонент	Месторождение															
	Файзулинские*				Ниязгуловское-2		Аюсазовское		Габдимовское		Кусимовское					
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
SiO ₂	70.10	63.40	75.50	76.90	68.90	68.40	55.20	65.30	43.00	44.70	70.40	28.20	25.50	47.30	47.00	27.70
TiO ₂	0.03	0.22	0.06	0.01	0.06	0.05	0.15	0.10	0.08	0.09	0.10	0.04	<0.01	<0.01	<0.01	0.01
Al ₂ O ₃	5.80	4.00	1.60	3.10	1.84	0.67	3.12	2.31	2.82	1.86	0.89	0.55	4.50	1.50	1.60	3.90
Fe ₂ O ₃ ^{общ}	1.60	8.70	2.30	0.77	1.58	0.91	1.45	1.98	1.55	1.71	4.20	0.85	0.66	1.40	0.80	0.68
MnO ^{общ}	16.80	12.40	14.60	16.20	21.80	24.80	28.30	24.20	42.10	41.70	19.90	63.60	43.60	43.60	42.60	36.90
MgO	1.10	2.40	0.40	0.11	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	0.74	0.45	0.68	0.67	0.70	0.68
CaO	1.80	2.60	2.40	0.54	3.94	0.20	0.78	3.93	1.41	1.17	1.70	3.90	15.70	3.70	4.80	19.80
Na ₂ O	1.40	3.50	1.10	<0.20	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20
K ₂ O	0.30	0.90	0.39	0.34	0.07	0.44	0.59	0.08	0.61	1.02	0.02	0.03	0.01	0.01	0.06	0.03
P ₂ O ₅	<0.05	0.05	<0.05	0.05	<0.05	<0.05	0.09	<0.05	<0.05	<0.05	0.05	0.17	0.22	0.09	0.11	0.11
п.п.п.	1.50	1.30	1.10	2.00	1.67	4.25	7.46	2.01	8.33	7.65	1.20	2.00	9.40	1.80	1.70	10.20
Сумма	100.43	99.47	99.45	100.01	99.86	99.72	97.14	99.91	99.90	99.90	99.20	99.79	100.26	100.07	99.37	100.00
Литохимические модули																
(Fe+Mn)/Ti	642	101	293	2378	409	601	219	281	61	553	148	1812	6224	6416	6100	5330
(Al+Ti) · 10 ²	11.41	8.12	3.22	6.09	3.69	1.37	6.31	4.66	5.63	3.76	1.88	1.13	8.81	2.95	3.15	7.66
(Fe+Mn) · 10 ²	25.66	28.34	23.40	23.78	32.68	36.07	41.67	36.56	61.24	60.87	19.19	90.64	62.24	64.16	61.00	53.30
Al/(Al+Fe+Mn)	0.31	0.22	0.12	0.20	0.10	0.04	0.13	0.11	0.08	0.06	0.08	0.01	0.12	0.04	0.05	0.13

Компонент	Месторождение															
	Файзулинские*				Ниязгуловское-2		Аюсазовское		Габдимовское		Кусимовское					
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Mn/Fe	11.83	1.60	7.14	23.77	15.51	30.64	22.02	13.74	30.57	27.44	2.66	84.51	73.99	22.33	60.00	39.08
Mn/(Mn+Si)	0.17	0.14	0.14	0.15	0.21	0.23	0.30	0.24	0.45	0.44	0.11	0.66	0.59	0.44	0.43	0.53

Примечание. Анализы выполнены в лаборатории спектрального анализа ВСЕГЕИ рентгеноспектральным флюоресцентным методом на спектрометре ARL-9800 (Швейцария) (аналитик Б. А. Цимошенко). *Разновидности пород:* 1–12 – гематит-браунит-кварцевые: 1–3 и 5–12 – линзовидно-полосчатой текстуры (1 – обр. Фз-36-99, 2 – обр. Фз-202-01, 3 – обр. Фз-203-01, 5 – обр. Ни₂-5-02, 6 – обр. Ни₂-6-02, 7 – обр. Аю-4-02, 8 – обр. Аю-5-02, 9 – обр. Га-4-02, 10 – обр. Га-5-02, 11 – обр. Ку-8-00, 12 – обр. Ку-7-00; все анализы, кроме 12, характеризуют состав основной массы пород, анализ 12 характеризует состав браунитовой линзы); 4 – массивной и микрополосчатой текстур (обр. Фз-35-99); 13–16 – браунит-родонитовые породы (13 – обр. Ку-6-00, концентрические зональные родонит-кальцит-браунитовые стяжения (конкреции); 14 – обр. Ку-3-99, родонитовая порода с кариопилитом; 15 – обр. Ку-1-99, родонитовая порода с браунитом; 16 – обр. Ку-4-99, родонитовая порода, обогащенная пьмонтитом).

* Для Файзулинских месторождений: анализ 1 – порода Южно-Файзулинского месторождения (северный участок), анализы 2–4 – породы Северо-Файзулинского месторождения. При расчетах литолого-петрохимических индикаторов содержания элементов в массовых процентах были переведены в атомные количества; минимальное содержание TiO₂ принималось за 0.01 масс. %.

Научное издание

Алексей Ильич Брусницын

**МИНЕРАЛОГИЯ
МАРГАНЦЕВОНОСНЫХ МЕТАОСАДКОВ
ЮЖНОГО УРАЛА**

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

Подписано в печать с оригинал-макета 25.01.2013.
Формат 70×100¹/₁₆. Печать офсетная. Усл. печ. л. 17,64.
Уч.-изд. л. 22,99 + 0,5 (вкл.). Тираж 100 экз. Заказ №

Оригинал-макет подготовлен на геологическом факультете СПбГУ
в участке Службы оперативной полиграфии
по направлениям «геология» и «менеджмент»
Издательского центра Издательства СПбГУ.
199034, С.-Петербург, Университетская наб., 7/9.

Отпечатано в ООО «ИПК «КОСТА»».
195213, Санкт-Петербург,
Новочеркасский пр., д. 58.