

Н. Р. Аюпова, В. В. Масленников, Р. Е. Херрингтон

**ГЕОХИМИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
В МЕТАЛЛОНОСНЫХ ДИАГЕНИТАХ
УЗЕЛЬГИНСКОГО КОЛЧЕДАНОНОСНОГО ПОЛЯ
(ЮЖНЫЙ УРАЛ)**

N. R. Aupova, V. V. Maslennikov, R. Y. Herrington

**THE REE GEOCHEMISTRY IN METALLIFEROUS DIAGENITES
OF UZELGA MASSIVE-SULPHIDE BEARING FIELD
(SOUTH URALS)**

The diversity of main types of ferruginous diagenites, which are subdivided on gossanites, jasperites and umberites in Uselga group on VHMS deposits is depended on the primary rations of hyaloclastic, carbonate and sulphide components in sedimentary mixtures exposed by diagenesis. These components are the main sources for REE elements. These are testified by lower REE grades in apohyaloclastic ferruginous diagenites in comparison with primary dacite hyaloclastites. The dominance of REE leaching processes above their sorption is implied. Each type of ferruginous diagenites is characterized by its own style of REE allocation. Jasperites have negative anomalies which peculiar to Eu and sometimes Ce. Negative Ce-anomaly and variety of amplitude of positive Eu-anomaly are typical for gossanites. The pattern of REE allocation in umberites has an intermediate position.

The leaching processes in diagenesis (halmyrolysis) may be useful for explanation of REE spectra styles peculiar to ferruginous diagenites in addition to sorbtion processes considered in previous. The different behaviour of REE for different sedimentary mixtures can be predicted.

Введение

Оксидно-железистые металлоносные отложения, ассоциирующие с колчеданными месторождениями Южного Урала, состоят главным образом из оксидов и гидроксидов Fe (гематит, гетит, иногда магнетит), кварца, оксидов, карбонатов и силикатов Mn, иногда отмечаются значительные содержания карбонатов и хлорита. Однозначно диагностируются в них апогиалокластитовые, апо-

сульфидные и апокарбонатные микротекстуры, в которых «просвечивают» реликтовые гиалокласты и/или рудокласты и биокласты, иногда почти полностью превращенные в гематит-кварцевые агрегаты. Собственно гидротермально-осадочные составляющие металлоносных отложений не выделены. Эти отложения под влиянием процессов диагенеза утратили облик первичных осадков и приобрели минеральные ассоциации, являющиеся результатом воздействия характерных условий крайнего физико-химического неравновесия компонентов осадка и морской воды. Такие породы целесообразно называть «диагенитами». При этом характерными признаками диагенетических процессов являются дезинтеграция и разложение первичных материалов, перераспределение вещества осадков и литификация осадка, приводящие к уменьшению числа компонентов породы и появлению устойчивых минералов. Прослеживание фациальных рядов и анализ грубообломочной составляющей в циклитах Узельгинского колчеданосного поля позволяют выделять разнообразные типы апосульфидных и апогиалокластитовых металлоносных диагенитов, среди которых установлены джаспериты, госсаниты и умбриты [7].

В настоящее время имеются достаточно представительные аналитические данные по составу этих отложений на колчеданосных полях Южного Урала, в том числе и по содержанию в них рудных компонентов. Вместе с тем остаются дискуссионными конкретные механизмы возникновения в различных типах диагенитов специфических спектров основных и сопутствующих компонентов, однозначно не раскрыты причины широких вариаций содержаний их распределения, не расшифрована роль различных факторов в накоплении и способах фиксации некоторых компонентов. Классические литогеохимические модули $(Fe+Mn)/Ti$, $Al/(Al+Fe)$ [9, 14], предложенные более трех десятилетий назад, по-прежнему используются для определения соотношения гидротермальной и литогенной составляющих. Однако, становится все более очевидным, что применение их для решения этой задачи не всегда корректно, поскольку Al, Ti и Mn являются высокоподвижными элементами в условиях диагенеза вулканических стекол [7].

Геохимическая согласованность, свойственная РЗЭ, делает возможным их применение в качестве индикаторов гидротермальных, гидрогенных и литогенных компонентов металлоносных диагенитов. В последнее десятилетие РЗЭ используются для оценки участия морской воды и гидротермальных растворов в формировании современных металлоносных осадков. Большое значение при этом придается сорбции РЗЭ свежими гидроксидами железа [6]. Последнее подтверждается существованием прямой корреля-

ционной зависимости между содержаниями РЗЭ и гидрооксидов железа [4]. Считается, что спектры РЗЭ в этом случае отражают спектры либо морской воды, либо гидротермальных источников, либо фиксирует одновременное участие обоих источников [4, 6, 23, 25]. При этом появление Се-минимума связывается с адсорбцией РЗЭ из морской воды, а в появлении европиевого максимума основная роль отводится гидротермальным растворам [2, 12].

РЗЭ, как и многие другие элементы-гидролизаты, являются малоподвижными элементами в зоне континентального гипергенеза [6]. В то же время, при взаимодействии высокотемпературных гидротерм с базальтами установлен вынос РЗЭ [21]. Некоторые авторы рассматривают подвижность РЗЭ во время взаимодействия базальтов и морской воды не только при высоких, но и при низких температурах [19]. Отмечается, что ЛРЗЭ менее подвижны, чем ТРЗЭ [13 и др.]. Особенно актуальной является проблема подвижности РЗЭ в условиях диагенеза карбонатно-гиалокластических отложений, приводящих к формированию оксидно-железистых диагенитов [7].

В статье представлены результаты исследований геохимии РЗЭ в различных генетических типах металлоносных диагенитов Узельгинского колчеданосного поля (Ю. Урал). Спектры распределения РЗЭ в рассматриваемых отложениях сравниваются с характерными спектрами их современных и древних аналогов. Выбор Узельгинского рудного поля как объекта исследования связан прежде всего с большим разнообразием минерального и химического состава металлоносных диагенитов, а также с достаточно полной и разносторонней изученностью как самих диагенитов, так и строения его положения в разрезах.

Данные предыдущих исследований по геохимии РЗЭ в металлоносных диагенитах Урала ограничены и представлены единичными результатами нейтронно-активационного анализа. Содержания многих РЗЭ в металлоносных диагенитах находятся ниже чувствительности этого анализа, что затрудняет их интерпретацию.

Цель настоящей работы – на основании новых данных проследить закономерности распределения РЗЭ и выявить их источники в металлоносных диагенитах.

Аналитические методы

Для работы были использованы растертые пробы металлоносных диагенитов Узельгинского колчеданосного поля, использовавшиеся для химического и атомно-абсорбционного (пламенный

Таблица 1

Химический состав (мас. %) и РЗЭ (г/т) металлоносных диагенитов
Узельгинского рудного поля

№ обр.	5054-190	5073-108	5035-50.8	6106-35.6	8009-1	8009-5	7121-17	7124
Компонент	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO ₂	71.36	88.48	67.47	49.86	13.13	5.38	53.37	19.85
TiO ₂	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.26	0.13
Al ₂ O ₃	0.63	0.05	1.05	0.88	1.25	0.65	6.81	6.54
Fe ₂ O ₃	9.67	9.70	23.15	24.52	25.93	3.65	23.71	51.91
FeO	0.72	1.20	0.86	0.12	0.18	0.86	4.70	5.85
MnO	0.89	0.06	0.10	0.16	0.30	0.52	0.27	0.26
MgO	0.25	0.10	0.21	0.13	0.26	1.17	3.15	2.51
CaO	8.38	0.34	3.43	13.70	30.99	47.89	1.93	4.11
Na ₂ O	0.13	0.17	0.11	0.13	0.20	0.10	0.47	0.10
K ₂ O	0.03	0.03	0.05	0.02	0.20	0.10	0.20	0.10
P ₂ O ₅	0.08	0.06	0.11	0.06	0.20	0.07	0.35	0.67
H ₂ O	0.16	0.10	0.10	0.14	0.99	0.40	0.18	0.28
SO ₃	0.10	0.10	0.10	0.14	0.10	0.10	0.23	2.56
CO ₂	6.17	0.10	2.23	9.96	24.99	38.66	0.74	2.17
п.п.п.	7.52	0.12	2.58	10.46	26.08	39.16	3.45	2.25
La	11.1	0.417	0.960	1.853	3.953	5.788	24.95	12.66
Ce	25.34	0.924	3.932	3.01	6.046	10.65	44.92	19.81
Pr	3.104	0.107	0.272	0.536	1.159	1.339	6.285	3.967
Nd	15.31	0.605	1.323	2.793	6.626	6.901	27.54	17.43
Sm	4.205	0.169	0.487	1.01	2.234	2.205	6.478	4.653
Eu	0.862	0.025	0.103	0.153	0.277	0.257	1.413	1.81
Gd	5.281	0.210	0.774	1.786	3.829	4.171	7.354	4.932
Tb	0.861	0.026	0.201	0.351	0.791	0.825	1.093	0.806
Dy	5.765	0.265	1.86	2.894	6.429	6.586	6.529	4.995
Ho	1.204	0.050	0.398	0.712	1.537	1.681	1.265	0.931
Er	3.764	0.191	1.57	2.359	5.384	5.758	3.562	2.653
Tm	0.535	0.021	0.304	0.431	0.954	0.982	0.523	0.429
Yb	3.553	0.252	2.742	2.697	7.293	6.675	2.897	2.514
Lu	0.578	0.037	0.464	0.467	1.345	1.206	0.446	0.397
Cu	22	25	16	17	4	17		235
Zn	350	250	358	53	42	64		2900
Pb	5	5	5	15	28	46		160
Ni	15	14	53	15	47	54		45
Co	12	5	5	5	17	83		5
Cr	5	5	5	5	5	25		35

Продолжение табл. 1

№ обр.	7139/ 4b	5156- 140	5114- 125.4	T-1/ 2b	5147	T-3	T-2	5540- 94.6
Компо- нент	9	10	11	12	13	14	15	16
SiO ₂	17.03	73.37	63.96	17.96	43.88	78.88	75.62	72.35
TiO ₂	0.17	0.05	0.07	0.12	0.05	0.05	0.05	0.05
Al ₂ O ₃	7.01	0.64	4.04	3.44	2.32	0.05	0.19	0.96
Fe ₂ O ₃	54.97	13.53	19.19	24.33	33.30	4.50	5.01	12.28
FeO	10.86	2.01	2.66	3.59	0.13-	2.61	0.98	1.08
MnO	0.16	0.33	0.39	1.52	2.64	0.15	0.19	0.15
MgO	2.66	0.24	1.63	1.78	1.73	0.23	0.30	0.29
CaO	1.24	4.58	2.32	23.15	7.75	3.14	3.50	2.35
Na ₂ O	0.20	0.04	0.05	0.12	0.11	0.12	0.12	0.14
K ₂ O	0.20	0.02	0.19	0.01	0.04	0.01	0.01	0.08
P ₂ O ₅	0.83	0.22	0.08	0.19	0.12	0.05	0.06	0.06
H ₂ O	0.22	0.16	0.27	0.39	0.19	0.21	0.17	0.14
SO ₃	0.64	0.10	0.10	3.35	0.10	3.06	3.53	4.04
CO ₂	0.10	3.35	3.01	19.18	5.81	2.19	2.81	1.90
п.п.п.	3.39	4.24	4.52	19.21	7.31	3.10	4.36	2.64
La	8.191	3.876	3.135	21.19	4.696	0.996	1.123	0.669
Ce	8.663	6.341	5.464	40.24	8.605	2.284	2.413	1.861
Pr	1.804	1.239	1.078	5.232	1.44	0.350	0.402	0.360
Nd	7.46	5.995	5.072	24.28	7.521	1.831	2.116	2.38
Sm	1.698	1.729	1.491	7.701	2.685	0.515	0.643	1.376
Eu	0.802	0.438	0.475	3.189	0.691	0.429	0.489	0.893
Gd	1.979	2.231	1.721	10.08	4.153	0.569	0.701	1.561
Tb	0.295	0.358	0.299	1.65	0.781	0.071	0.095	0.205
Dy	2.036	2.275	1.778	10.48	5.586	0.544	0.654	1.213
Ho	0.452	0.463	0.396	2.108	1.109	0.108	0.127	0.229
Er	1.372	1.332	1.025	6.431	3.716	0.343	0.396	0.598
Tm	0.243	0.244	0.225	0.930	0.636	0.041	0.048	0.133
Yb	1.279	1.391	0.999	5.924	4.786	0.339	0.398	0.585
Lu	0.210	0.231	0.194	0.921	0.779	0.051	0.051	0.102
Cu	355	120	31	212	23	77	38	23
Zn	2150	96	696	645	210	293	140	280
Pb	419	10	12	401	104	5	5	5
Ni	89	38	28	28	37	34	5	15
Co	11	13	10	13	37	5	5	5
Cr	33	25	86	5	60	5	5	43

Окончание табл. 1

№ обр.	5114-125.5	5188-155.8	2581-155.8	6108-71.2	XIX-lu	T1-НН	T1-НВ	6107-44.4
Компонент	17	18	19	20	21	22	23	24
SiO ₂	20.77	16.92	27.44	14.55	15.10	40.58	34.29	1.30
TiO ₂	0.07	0.05	0.15	0.05	0.05	0.86	0.34	0.05
Al ₂ O ₃	2.44	1.30	3.70	2.41	0.94	23.49	13.12	0.30
Fe ₂ O ₃	13.59	8.30	1.14	18.85	10.19	4.16	7.57	10.75
FeO	1.74	1.10	0.12	0.10-	0.05	8.76	7.11	0.10
MnO	5.11	23.15	46.92	12.48	45.99	0.50	1.20	0.24
MgO	1.36	0.78	1.70	0.61	0.67	8.10	6.85	0.28
CaO	28.00	19.88	9.50	29.78	7.72	0.64	11.13	48.49
Na ₂ O	0.44	0.74	0.12	1.10	0.12	0.44	0.21	0.12
K ₂ O	0.06	0.04	0.02	0.04	0.04	2.70	0.50	0.02
P ₂ O ₅	0.42	0.38	0.08	0.21	0.15	0.12	0.20	0.05
H ₂ O ⁻	0.15	0.23	0.19	0.20	0.69	0.46	1.13	0.16
SO ₃	0.10	1.07	0.18	0.24	2.15	0.16	0.23	0.10
CO ₂	24.09	25.71	4.68	17.73	12.27	0.10	8.22	35.74
п.п.п.	25.20	26.20	6.00	18.78	12.30	7.47	15.76	37.78
La	27.51	6.139	4.57	2.652	6.314	15.06	16.93	2.511
Ce	29.52	6.501	6.184	5.287	8.212	28.95	30.5	3.994
Pr	7.884	1.253	1.592	0.656	1.177	4.66	3.484	0.767
Nd	36.41	6.183	8.454	3.158	5.519	22.55	15.13	4.627
Sm	9.008	1.585	2.74	0.952	1.479	7.52	4.498	1.868
Eu	2.184	0.693	0.668	0.296	0.687	2.662	1.912	0.129
Gd	10.76	2.153	4.025	1.729	2.677	9.688	6.481	3.599
Tb	1.683	0.293	0.754	0.312	0.519	1.633	1.098	0.664
Dy	10.37	1.934	5.552	2.577	4.355	10.57	7.456	5.306
Ho	2.114	0.447	1.226	0.698	1.089	2.131	1.496	1.348
Er	6.179	1.341	3.979	2.287	3.937	6.768	4.412	4.621
Tm	0.898	0.233	0.597	0.377	0.611	1.054	0.595	0.748
Yb	5.186	1.201	4.029	1.986	4.283	7.321	3.619	4.88
Lu	0.830	0.212	0.639	0.340	0.721	1.198	0.538	0.892
Cu	104	148	78	44	10	1508	212	15
Zn	113	110	104	94	358	1030	645	44
Pb	250	199	102	25	29	44	401	14
Ni	75	120	38	77	10	17	28	17
Co	23	5	5	5	48	10	13	5
Cr	6	5	5	26	29	5	5	5

вариант) анализов. Представлены пробы из коллекции Н. Р. Аюповой и В. В. Масленникова. Содержания химических компонентов, металлов – Cu, Zn, Pb, Ni, Co, Cr и РЗЭ приведены в табл. 1. Силикатный и атомно-абсорбционный анализы проводились в Институте минералогии УрО РАН, аналитик Маляренко М. Н. Определение содержаний редкоземельных элементов проводилось методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на приборе Plasmaguard PQ2 Plus по методике, описанной в [12], в Департаменте минералогии Музея Естественной Истории в Великобритании. Было проанализировано 35 проб из наиболее представительных генетических типов металлоносных диагенитов.

Геологическая позиция

Узельгинское колчеданосное поле располагается в северной части Восточно-Магнитогорской островной дуги (Южный Урал). Оно включает девять колчеданных месторождений и десятки рудопроявлений. Металлоносные диагениты локализуются на нескольких стратиграфических уровнях в пределах рудомещающей риолит-дацитовый толщ. Ареал их размещения ограничивается депрессией, оконтуренной по внешней границе распространения известняков. Часть металлоносных отложений ассоциирует с колчеданными залежами, а часть располагается вне зависимости от рудных тел в межкупольных депрессиях (рис. 1). Особенно часто металлоносные отложения образуют ареалы вокруг рудных тел Талганского (рис. 2-А), Молодежного (рис. 2-Б) и им. XIX Партсъезда (рис. 2-В) колчеданных месторождений. Источниками материала для металлоносных диагенитов служили эффузивно-гиалокластитовые купола кислого состава, сульфидные холмы и карбонатные постройки.

Разновидности металлоносных диагенитов

Джаспериты – широко распространенные гематит-кварцевые породы, которые образуют жилы и столбы, стратиформные

Примечание. 1–6 – джаспериты: 1 – Гунинский участок; 2 – Талганское месторождение, 3 – Северо-Узельгинский участок, 4 – Южно-Талганский участок, 5–6 – Молодежное месторождение; 7–16 – госсаниты. Молодежное месторождение: 7 – гематит-кварцевый; 8–9 – хлорит-гематитовые. Талганское месторождение: 10–11 – гематит-кварцевые, 12–13 – марганцовисто-карбонатные, 14–16 – баритсодержащие; 17–21 – карбонатные умбриты: 17–19 – Талганское месторождение, 20 – Южно-Талганский участок, 21 – месторождение им. XIX Партсъезда; 22–23 – надрудные гиалокластиты кислого состава из Талганского месторождения; 24 – гематитизированный известняк из Южно-Талганского участка. Пробы из коллекции Н. Р. Аюповой и В. В. Масленникова.

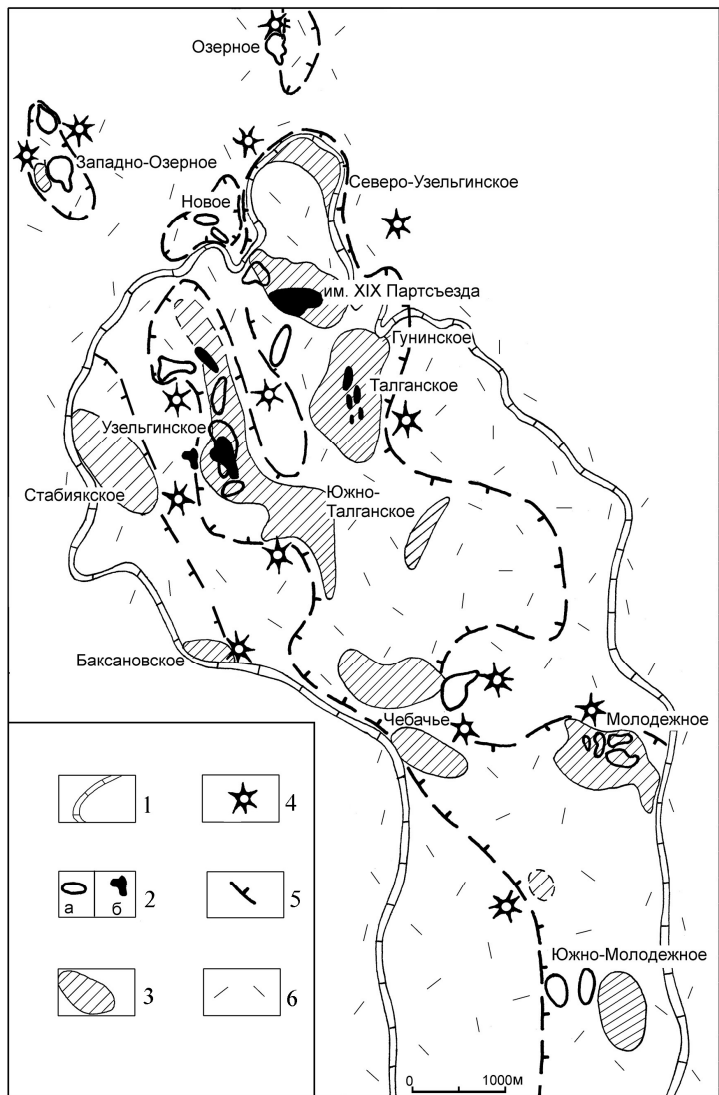


Рис. 1. Размещение металлоносных диагенитов в Узельгинском рудном поле (Южный Урал) (составила Н. Р. Аюпова с использованием материалов В. В. Масленникова, Л. А. Санько, А. Д. Штейнберга, Г. В. Петрова, В. В. Ямшиковой и др.).

1 – внешняя граница известняков; 2 – проекции колчеданных рудных тел: а) нижнего уровня, б) верхнего уровня; 3 – поля металлоносных диагенитов; 4 – центры риолито-дацитовых куполов; 5 – границы рифтогенных депрессий; 6 – экзотрузивно-эффузивные и гиаокластитовые фации кислого состава.

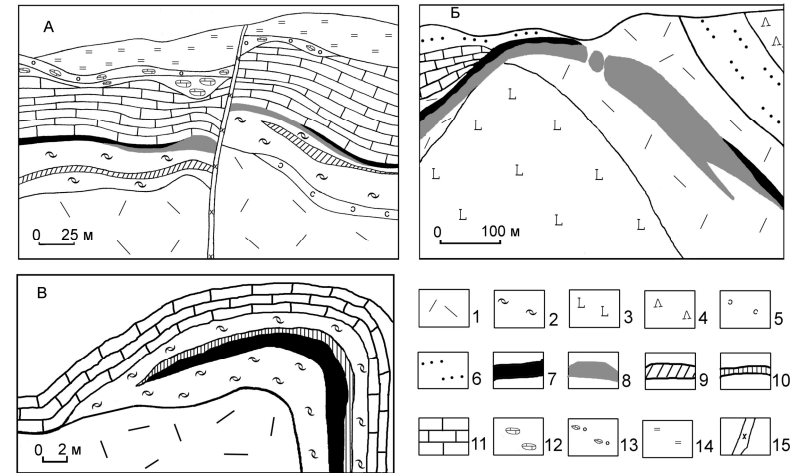


Рис. 2. Размещение металлоносных диагенитов на геологических разрезах Талганского (А), Молодежного (Б) и им. XIX Партсъезда (Восточный участок) (В) медноколчеданных месторождений (составили В. В. Масленников и Н. Р. Аюпова с использованием материалов Ю. С. Емельянова, Г. В. Петрова, В. Ф. Рудницкого, В. А. Прокина, А. А. Богомола и др.) .

1 – кварцевые риодациты и дациты, их гиалокластиты; 2 – дезинтегрированные кварцевые риодациты, игнимбриитовидные; 3 – базальты, их лавокластиты и гиалокластиты; 4 – андезиты и андезито-дациты; 5 – ксеноловокластиты риодацитового состава с ксенорудокластами; 6 – вулканомиктовые отложения; 7 – госсаниты и умбриты; 8 – сульфидные руды; 9 – джаспериты; 10 – умбритовая шляпа над госсанитами; 11 – известняки; 12 – гидротермокарстовые брекчии известняков с гематит-карбонатным цементом; 13 – вулканомиктовые брекчии андезибазальтового состава с обломками известняков; 14 – кремнистые пелитолиты, силициты; 15 – дайка диабазов.

линзы или холмы и прослои среди гиалокластитов. Крупные тела джасперитов ассоциируют с небольшими марганцевыми месторождениями на низкотемпературных гидротермальных полях и характеризуются микробрекчиевыми текстурами с признаками придонного метасоматоза гиалокластического материала [7, 8].

Исследованные джаспериты обычно образуют прослои в кровле гематитизированных и/или хлоритизированных флюидально-слоистых порфировых дацитов и их гиалокластитов в пределах Узельгинского колчеданоносного поля. Они встречаются в удаленных от рудных тел фациях на Южно-Талганском (обр. 6106-35.6), Гуинском (обр. 5054-190) и Северо-Узельгинском (обр. 5035-50.8) участках, на Талганском (обр. 5073-108; 5142-120) и на Молодежном (обр. 8009-1, 8009-5) колчеданных месторождениях.

Мощность джасперитовых тел от 0.5 до 1–2 м. Минеральный состав этих пород прост: кварц и гематит, иногда хлорит и кальцит. Обломки гиалокластитов в подошве и кровле джасперитовых тел частично или полностью замещены гематит-кварцевым агрегатом. Присутствующий карбонатный материал подвержен интенсивной гематитизации. Реликтовые обломочки сульфидов в их составе отсутствуют.

Содержания главных химических компонентов в джасперитах не остаются постоянными. Среди них встречаются низкожелезистые (3–9 мас. %) и высокожелезистые (до 25 мас. %) разновидности, а в удаленных от рудных тел фациях появляются карбонат-гематитовые. Общей особенностью этих джасперитов являются крайне малые количества TiO_2 , Al_2O_3 и MgO , Cu , Pb и Ba и значительные содержания Zn (до 350 г/т).

Возможно, данный тип джасперитов Узельгинского колчедановосного поля образовался в результате раннего диагенеза (гальмиролиза) гиалокластического материала, с присутствием примеси известковистой составляющей.

Госсаниты – кварц-гематитовые, кварц-хлорит-гематитовые, карбонат-гематитовые и гематит-карбонатные породы мощностью до 1 м, реже более, залегающие непосредственно над сульфидными рудами (автохтонные) или встречающиеся на флангах рудных тел (аллохтонные) [10]. Госсаниты имеют мелко и тонкозернистые, иногда псевдооолитовые структуры, микрообломочные текстуры. Они характеризуются значительными вариациями содержания Fe_2O_3 (20–87 мас. %). Содержание SiO_2 в автохтонных разновидностях определяется его содержанием в исходных рудах (1–10 мас. %) с постепенным возрастанием по мере окисления руд от 4 до 30 мас. %. В аллохтонных госсанитах оно поднимается до 70 мас. % за счет увеличения примеси гиалокластического материала. Большинство госсанитов в отличие от типичных джасперитов характеризуется повышенными содержаниями железа, халькофильных и благородных металлов и барита. Кроме первичных сульфидов – халькопирита, пирита, сфалерита и галенита, обычными для них являются ковеллин, дигенит, барит, халькозин, магнетит. Такой тип госсанитов характерен для надрудной толщи Молодежного месторождения.

Для Талганского и им. XIX партсъезда месторождений характерны известковистые разновидности госсанитов. По сравнению с госсанитами Молодежного месторождения в них больше кремнезема, на порядок меньше содержания Cu , Zn и Pb и значительное содержание барита (до 4 мас. %). Здесь не наблюдается их пере-

слаивание с кластогенными рудами. В этом случае роль осадочной матрицы, к которой примешивались оксидно-железистые образования, видимо, играли наряду с кремнистыми и известковистые илы.

Госсаниты образовались в результате субмаринного окисления колчеданных руд при широком участии гиалокластического материала и незначительной примеси карбонатного.

Умбриты – оксидно-железистые отложения с повышенным содержанием марганца, встречающиеся в кровле госсанитов или джасперитов. Они характеризуются пелитоморфными структурами и микрообломочными текстурами. Умбриты сложены гематитом, кварцем, карбонатами, минералами марганца, хлоритом, сульфидами, реже содержат гидрослюды, альбит, лейкоксен, магнетит и барит. Валовые содержания железа, марганца и карбонатов в умбритах варьируют в широких пределах (см. табл. 1). Гематит-кремнистые породы с содержанием марганца менее 3 мас. % и с повышенными содержаниями металлов отнесены к группе марганцовистых госсанитов (обр. 5147, Т1/2В). Некоторые умбриты по петрохимическому составу близки к джасперитам (обр. 6108-71.2). В Узельгинском поле отмечается так же замещение известняков марганец-железисто-кремнистым материалом, отвечающим по составу умбритам. Такие соотношения объясняются растворением карбонатного материала при его осаждении [17].

Наиболее крупные горизонты умбритов в ассоциации с госсанитами представлены на Талганском и им. XIX Партсъезда месторождениях. Умбриты Узельгинского рудного поля отличаются от известных кипрских умбр высоким содержанием карбонатного материала и ассоциацией с кислыми вулканитами.

Умбриты возникали в кровле слоев госсанитов (или джасперитов) за счет диагенетического фракционирования железа и марганца.

Результаты исследований

Редкоземельные элементы в джасперитах. Выделяются три типа распределения РЗЭ в джасперитах (рис. 3–А, Б): 1) низкими содержаниями РЗЭ характеризуются «зрелые» джаспериты, несвязанные с рудоносными горизонтами (обр. 5073-108); 2) джаспериты, разбавленные известковистым материалом, обогащены тяжелыми РЗЭ (обр. 6106-35.6, 5035-50.8); 3) джасперит из удаленной фации рудоносного уровня характеризуется наиболее высоким содержанием РЗЭ по сравнению с другими джасперитами и преобладанием в спектре ЛРЗЭ (обр. 5054-190). Общей в спектре распределения РЗЭ в джасперитах является отрицательная анома-

лия Eu. Некоторые спектры джасперитов показывают отрицательную или положительную Ce-аномалии.

Необходимо отметить повышенные содержаниям РЗЭ в гематит-карбонатных джасперитах Молодежного месторождения (обр. 8009-1, 8009-5) (рис. 3-Б), по сравнению с карбонат-гематитовыми джасперитами Южно-Талганского участка (обр. 6106-35.6). Возможно это связано с различным положением металлоносных диагенитов относительно колчеданосного гидротермального источника.

По ряду петрогеохимических признаков узельгинские джаспериты аналогичны окисленным апогиалокластитовым карбонатно-нонтронитовым глинам Галапагосских гидротермальных холмов [7]. Галапагосские нонтрониты так же характеризуются низкими содержаниями РЗЭ (на порядок ниже, чем в базальтах). Они наследуют от гиалокластитов общий тренд возрастания легких РЗЭ и отрицательные аномалии Ce и Eu. Vonnot-Countoris [11] интерпретировал галапагосские глины как продукт взаимодействия базальтов и морской воды. Аналогичные тренды наблюдаются в апогиалокластитовых гетит-карбонатно-сметтитовых металлоносных осадках впадины Shaban в Красном море [15].

Характеристика РЗЭ дана для джасперитов и яшм колчеданосной субпровинции Винсдор в Австралии, которые считаются низкотемпературными эксгалитами [16]. В большинстве своем они характеризуются обогащением легкими РЗЭ и слабыми отрицательными аномалиями Eu и Ce. Считается, что первичные признаки гидротермального происхождения РЗЭ затушеваны примесью кластического материала.

Редкоземельные элементы в госсанитах. В госсанитах выделяются три типа распределения (рис. 3-В, Г): 1) для «зрелых» баритсодержащих гематит-кварцевых госсанитов (обр. Т-2, Т-3, 5540-94.6), встречающихся в виде гигантских ксенолитов в надрудных дацитах Талганского месторождения, характерна положительная аномалия Eu; 2) кварц-хлорит-гематитовые госсаниты (7124, 7139-46, Т/2В) характеризуются слабо выраженными положительными аномалиями Eu и обогащены легкими РЗЭ; 3) для госсанитов, разбавленных известковистыми (5147) или кремнистыми илами (7121-17, 5156-140, 5114-125.4), более характерны слабые отрицательные аномалии Eu. Общей особенностью распределения РЗЭ в госсанитах является отчетливо выраженная Ce-аномалия и обогащение ЛРЗЭ относительно ТРЗЭ.

Металлоносные осадки сульфидоносных гидротермальных полей в современных рифтовых зонах океанов характеризуются

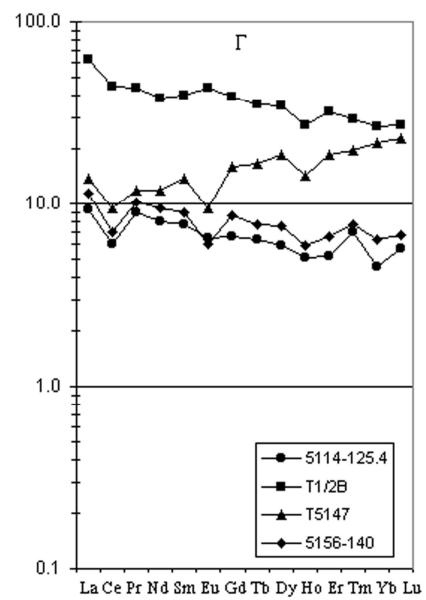
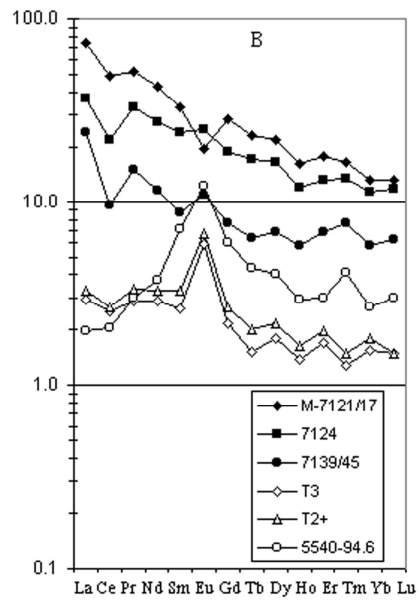
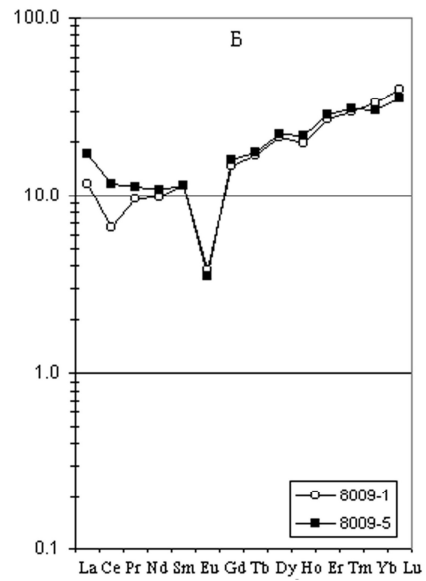
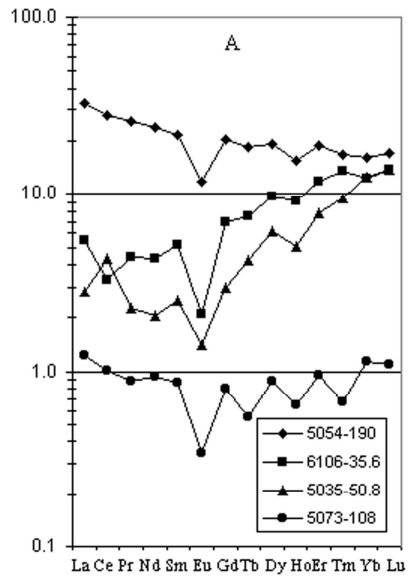
отчетливой позитивной аномалией Eu и отрицательной аномалией Ce, обогащением легкими РЗЭ относительно тяжелых. Узельгинские баритоносные госсаниты по содержаниям и характеру распределения РЗЭ сходны с апосульфидными баритосодержащими металлоносными осадками (госсанами) из гидротермального поля ТАГ [18], которые характеризуются положительной аномалией Eu и отрицательной аномалией Ce. Положительную аномалию Eu и отрицательную аномалию Ce. Положительную аномалию Eu также имеют ангидрит-сульфидно-гематитовые биокластические металлоносные осадки впадины Атлантис II в Красном море [15].

Охры кипрских месторождений так же, как и узельгинские госсаниты характеризуются отрицательной Ce- [24] и положительной Eu-аномалиями [20].

Совершенно другой стиль распределения РЗЭ имеют переслаивающиеся с кремнистыми карбонат-сульфидными «эксгалитами» хлорит-гематитовые отложения колчеданного месторождения Уанди-Грагги (Британская Колумбия в Канаде) [22]. Также, как и госсаниты Узельгинского поля, они характеризуются повышенными содержаниями рудных элементов (за исключением Ba) и отчетливой положительной Eu-аномалией, отрицательной аномалией Ce и обогащением легкими РЗЭ. Появление положительной аномалии Eu в эксгалитах связывается с обогащением эксгалитов плагиоклазами или гидротермальными карбонатами. Однако подчеркивается, что хлорит имеет не гидротермальное, а кластогенное происхождение. Появление отрицательной аномалии Ce объясняется присутствием аутигенных минералов (например, субмаринных карбонатов, глин), которые наследуют цериевый минимум от морской воды [22].

Редкоземельные элементы в умбритах. Умбриты по характеру спектров РЗЭ, нормализованных по хондриту, напоминают джаспериты и разбавленные известковистым материалом госсаниты (рис. 3–Д). Однако отрицательная европиевая аномалия проявлена гораздо слабее, чем в джасперитах. Цериевая аномалия в умбритах, ассоциирующих с колчеданными рудными телами, выражена довольно четко. Относительное обогащение тяжелыми РЗЭ коррелирует с присутствием карбонатного материала.

Узельгинские умбриты не обнаруживают сходства с современными гидрогенными железо-марганцевыми конкрециями, большинство из которых характеризуется на порядок большими концентрациями РЗЭ и положительной Ce-аномалией [25].



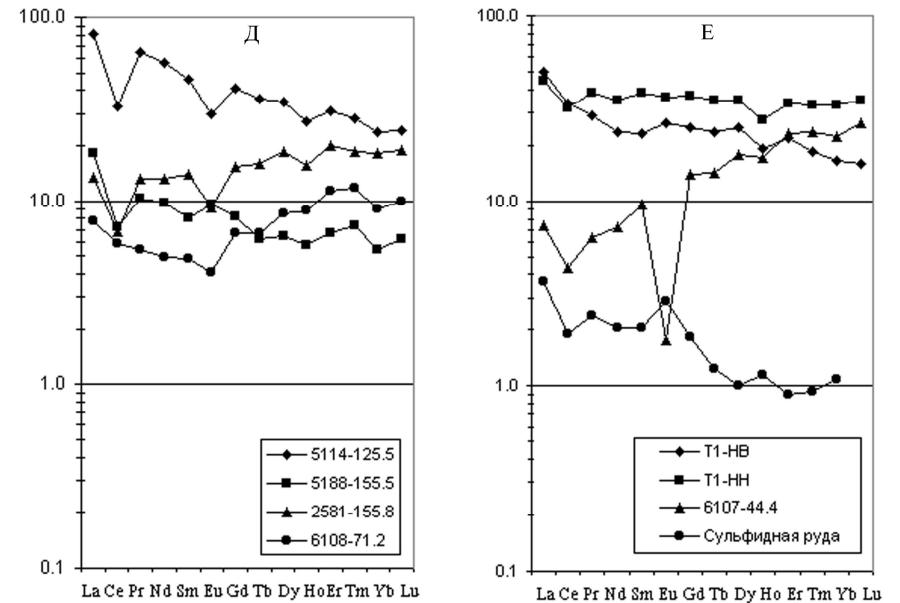


Рис. 3. Нормализованные на хондрит содержания РЗЭ в металлоносных диагенитах Узельгинского рудного поля.

А – джаспериты: 5054-190 – Гунинский участок; 5073-108 – Талганское месторождение; 5035-50.8 – Северо-Узельгинский участок; 6106-35.6 – Южно-Талганский участок. Б – гематит-карбонатные джаспериты Молодежного месторождения. В – госсаниты. Молодежное месторождение: М7121/17 – гематит-кремнистый госсанит; 7124, 7139/46 – хлорит-гематитовые госсаниты. Талганское месторождение: Т3, Т2 и 5540-94.6 – баритсодержащие госсаниты. Г – госсаниты Талганского месторождения. 5114-125.4, 5156-140 – гематит-кремнистые; Т1/2В и 5147 – марганцовисто-карбонатные. Д – карбонатные умбриты. Талганское месторождение: 5114-125.5, 5188-155.5, 2581-155.8; Южно-Талганский участок 6108-71.2. Е – Т1-НВ – гиалокластит дацитового состава; Т1-НН – то же с карбонатным материалом; 6107-44.4 – гематитизированный известняк.

Умбры, залегающие в надрудных базальтовых толщах колчеданных месторождений Кипра, также как и апосульфидные охры этих месторождений, характеризуются обогащением легкими РЗЭ и отчетливой отрицательной аномалией Се [24]. В целом содержание РЗЭ в умбрах на порядок выше, чем в апосульфидных охрах (госсанах). Обогащение легкими РЗЭ объясняется быстрым осаждением из гидротермальных растворов. Наличие Се-минимума традиционно объясняется влиянием морской воды, участвовавшей в гидротермальных растворах [24]. В большинстве узельгинских умбритов в отличие от кипрских, кроме того, обнаруживается отрицательная аномалия Eu.

Обсуждение

Соотношение содержаний РЗЭ и петрохимических компонентов. Сорбция РЗЭ гидрооксидами железа считается основной причиной обогащения металлоносных осадков легкими РЗЭ [6 и др.]. Последнее подтверждается существованием прямой корреляционной зависимости между содержаниями РЗЭ и гидрооксидов железа и марганца и отрицательной – с типичными литогенными элементами Al и Ti [3, 4]. Напротив, для металлоносных диагенитов Узельгинского колчеданоносного поля характерно отсутствие корреляций РЗЭ с Fe^{3+} и Mn и положительные отчетливые коэффициенты корреляции с Al, Mg и Zr (табл. 2), так же как и для низкотемпературных эксгалитов провинции Виндзор в Австралии [16]. Это указывает на то, что значительное влияние на состав РЗЭ оказывал гиалокластический материал. Отмечены значимые корреляционные связи Fe^{2+} с Sm и Eu, K – со средними и тяжелыми РЗЭ (при уровне значимости >0.95). Корреляция с фосфором характерна для легких лантаноидов. Судя по значимым коэффициентам корреляции этих элементов можно предположить, что РЗЭ концентрируются в апатите, флоренсите и сфене. Эти минералы, ассоциирующие обычно со скоплениями апогиалокластитовых хлоритов и лейкоксонов, исчезают во вторичных гематит-кварцевых агрегатах. Тяжелые РЗЭ коррелируют с Ca. Вероятно, РЗЭ содержатся в карбонатах в виде изоморфной примеси. Известняки и гематит-карбонатные породы обогащены ТРЗЭ.

Наблюдается устойчивая значимая корреляционная зависимость РЗЭ с Pb и Cu в исследуемых отложениях, хотя общие свойства РЗЭ, и прежде всего их литофильность, неблагоприятны для накопления элементов в сульфидных минералах, что и подтверждается крайне низкими содержаниями лантаноидов в сульфидных образованиях [5].

Появление в металлоносных диагенитах концентраторов РЗЭ определяется спецификой процессов диагенеза, активностью отдельных лантаноидов и других ассоциирующих элементов в различных физико-химических условиях среды их формирования.

Источники РЗЭ для металлоносных диагенитов. Из проведенного анализа распределения РЗЭ в разных по составу металлоносных диагенитах Узельгинского рудного поля со всей очевидностью следует, что эти отложения широко варьируют как по составу, так и по суммарным содержаниям РЗЭ. Так, сумма РЗЭ в изученных породах колеблется от 3 до 202 г/т. Для анализа причин существующего разнообразия в распределении РЗЭ и оценки роли различных факторов, контролирующих поведение РЗЭ при форми-

Таблица 2

Корреляционная матрица между содержаниями РЗЭ и главных элементов в металлоносных диагенитах
Узельгинского рудного поля

Эле- менты	Si	Ti	Al	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Mg	Mn	Ca	Na	K	P	Zr	Pb	Cu	Zn
La	-0.38	0.23	0.32	0.13	0.22	0.37	-0.07	0.20	0.22	0.20	0.41	0.50	0.56	0.36	0.35
Ce	-0.29	0.30	0.38	0.05	0.27	0.45	-0.13	0.16	0.13	0.22	0.24	0.54	0.53	0.33	0.29
Pr	-0.29	0.30	0.38	0.12	0.28	0.43	-0.09	0.10	0.20	0.26	0.41	0.51	0.48	0.39	0.32
Nd	-0.27	0.30	0.40	0.08	0.28	0.44	-0.08	0.09	0.20	0.27	0.37	0.51	0.45	0.39	0.28
Sm	-0.23	0.38	0.47	0.06	0.32	0.51	-0.10	0.04	0.16	0.35	0.29	0.58	0.48	0.44	0.26
Eu	-0.24	0.44	0.51	0.14	0.40	0.52	-0.06	-0.05	0.13	0.38	0.32	0.68	0.68	0.51	0.40
Gd	-0.32	0.40	0.48	0.03	0.29	0.51	-0.05	0.12	0.16	0.37	0.24	0.60	0.53	0.45	0.21
Tb	-0.35	0.42	0.49	0.03	0.28	0.51	-0.03	0.14	0.13	0.40	0.20	0.62	0.53	0.46	0.19
Dy	-0.41	0.43	0.48	0.07	0.27	0.51	0.02	0.20	0.12	0.40	0.16	0.61	0.51	0.43	0.16
Ho	-0.48	0.41	0.46	-0.04	0.24	0.48	0.07	0.30	0.14	0.37	0.12	0.57	0.46	0.39	0.10
Er	-0.49	0.41	0.45	-0.06	0.23	0.46	0.10	0.30	0.12	0.37	0.07	0.54	0.40	0.37	0.06
Tm	-0.51	0.42	0.44	-0.03	0.24	0.45	0.08	0.31	0.10	0.37	0.06	0.51	0.31	0.36	0.04
Yb	-0.45	0.40	0.42	-0.06	0.22	0.42	0.08	0.27	0.03	0.38	-0.01	0.48	0.25	0.35	0.01
Lu	-0.46	0.36	0.38	-0.06	0.19	0.38	0.07	0.31	0.03	0.36	-0.03	0.41	0.19	0.32	0.03
Y	-0.62	0.19	0.25	-0.14	0.09	0.30	0.07	0.56	0.18	0.19	0.09	0.32	0.33	0.17	0.04

Примечания. 1. При подсчете корреляционной зависимости использованы данные 33 проб металлоносных диагенитов.
2. При уровне значимости > 0.99 $r = 0.46$, > 0.95 $r = 0.36$. 3. Значимые корреляционные связи выделены жирным шрифтом.

ровании диагенитов, необходимо рассмотреть основные особенности исходного вещества, участвующего в их формировании.

Источником *гиалокластического материала* являются дациты и риодациты. При диагенетических процессах гиалокластита преобразуется в кварц-гидрослюдисто-альбит-хлоритовые и хлоритовые отложения. Они характеризуются типичными для островодужных дацитов повышенными содержаниями РЗЭ. В спектре РЗЭ дацитов и их гиалокластитов преобладают легкие лантаноиды, отсутствуют отчетливые Се- и Еu-аномалии (обр. Т1-НВ). Вместе с тем, для некоторых разновидностей, содержащих примесь известковистого материала, отмечаются повышенные содержания ТРЗЭ и наличие слабой отрицательной аномалии Се и, иногда, Еu (обр. Т1-НН, см. рис. 3-Е).

В целом, металлоносные диагениты Узельгинского колчеданового поля характеризуются более низким уровнем накопления редких земель, чем дациты и их гиалокластиты. Относительное обогащение металлоносных диагенитов легкими РЗЭ соответствует характеру их распределения в дацитах и их гиалокластитах. Очевидно, это связано с присутствием в составе металлоносных диагенитов реликтов неразложившегося гиалокластического материала. При диагенезе гиалокластического материала в первую очередь должны выноситься тяжелые РЗЭ, комплексы которых имеют более значительную стабильность в растворах. Растворимость комплексных солей карбонатов и сульфатов РЗЭ возрастает от лантана до лютеция [1].

Появление отрицательной Се-аномалии в апосульфидных госсанитах может быть объяснено процессами диагенеза гиалокластического материала, сопутствующими окислению сульфидов. В кислых средах происходит растворение церийсодержащих минералов и вынос растворенного Се³⁺. Таким образом, остаточный гиалокластический материал обнаруживает цериевый минимум.

Отрицательная аномалия Еu, характерная для джасперитов, обнаружена лишь в госсанитах, разбавленных известковистым или кремнистым материалом. Кластический материал затушевывает положительную Еu-аномалию [16].

Известняки представлены, главным образом, микритовым кальцитом, иногда сидеритом. Известковистый материал характеризуется обогащением тяжелыми РЗЭ, отрицательными Се- и отчетливыми отрицательными Еu-аномалиями (обр. 6107-44.4, см. рис. 3-Е).

Металлоносные диагениты с примесью известковистого материала Узельгинского колчеданового поля обогащены тяжелыми РЗЭ относительно легких. Отрицательные Се- и Еu-аномалии

в некоторых породах, возможно, проявляются тоже из-за присутствия известковистых примесей, равновесных с морской водой.

Сульфидные руды в кровле и на выклинивании сульфидных холмов представлены преобразованными рудокластитами состоящими из пирита, халькопирита, сфалерита, борнита и барита с примесью теннантита и галенита. Руды в целом отличаются более низкими (на два порядка) содержаниями РЗЭ по сравнению с вмещающими вулканитами и отсутствием каких-либо значительных аномалий и вариаций [5] (см. рис. 3-Е).

Массивные сульфидно-баритовые руды из хребта Эксплорер характеризуются низкими содержаниями РЗЭ (0.5–6 ppm). Содержания РЗЭ в рудах, нормализованные по хондриту, характеризуются обогащением легкими РЗЭ и положительной европиевой аномалией и иногда слабой отрицательной цериевой аномалией [12].

Европий в металлоносных осадках современных сульфидоносных полей концентрируется гидротермальным баритом [12] и биокостным детритом [15]. Баритовый остаток имеет более отчетливую европиевую аномалию [12]. Предполагается, что Eu входит в состав гидротермального барита в виде изоморфной примеси. Напротив, гидрогенные бариты не являются концентраторами Eu, хотя содержания РЗЭ в них на один-два порядка выше, чем в гидротермальных баритах [6, 12 и др.].

Европиевый максимум появляется в гематит-кварцевых диагенитах Талганского месторождения, обогащенных баритом. В хлорит-гематитовых госсанитах Молодежного месторождения, содержащих незначительное количество барита, величина положительной Eu-аномалии намного меньше. Предполагается, что рудокластический (баритокластический) материал существенно разбавлялся гиалокластическим. Однако, максимальные содержания Eu в металлоносных диагенитах Южного Урала не превышают содержания этого компонента в эффузивах, поэтому нельзя исключить и диагенетический (гальмиролитический) способ концентрирования Eu. В хлоридно-сульфатных средах наиболее растворимым являются гидросульфаты Ce, а наименее – Eu и La. Положительные аномалии Eu, возможно, появляются на фоне общего снижения содержания соседних РЗЭ.

Заключение

- Минералого-геохимическое разнообразие главных типов металлоносных диагенитов, среди которых выделены госсаниты, умбриты и джаспериты, определяется соотношением исходных гиалокластических, карбонатных и сульфидных компонентов, участвующих в диагенезе осадочных смесей.

- Вариации состава РЗЭ в металлоносных диагенитах обусловлены неравномерной примесью в них остаточных гиалокластических, известковистых и сульфидных частиц.
- Более низкие содержания РЗЭ в апогиалокластитовых металлоносных диагенитах Узельгинского рудного поля по сравнению с вмещающими дацитовыми гиалокластитами свидетельствуют о преобладании процессов выщелачивания РЗЭ над процессами их сорбции.
- Установлено, что каждый из типов металлоносных диагенитов характеризуется своим стилем распределения РЗЭ. Джасперитам свойственны отрицательные аномалии Eu и иногда Ce. Для госсанитов характерны отчетливые отрицательные аномалии Ce и разноамплитудные положительные аномалии Eu. Характер распределения РЗЭ в умбритах занимает промежуточное положение.

Исследования выполнены при финансовой поддержке проекта «MinUrals» INCO COPERNICOUS (ICA2-СТ-2000-10011, гранта РФФИ (02 05 64821) и программы Университеты России (УР-09.01.028).

Литература

1. *Балашов Ю. А.* Геохимия редкоземельных элементов. М.: Наука, 1976. 266 с.
2. Гидротермальные сульфидные руды и металлоносные осадки океана / Гос. ком. Рос. Федерации по геол. и польз. недр, Всесоюз. науч.-исслед. ин-т геол. и минерал. ресурсов Мирового океана. С.-Пб.: Недра, 1992. 278 с.
3. *Деков В. М.* Гидротермальное осадкообразование в Тихом океане. М.: Наука, 1994. 208 с.
4. *Дубинин А. В., Волков И. И.* Механизм накопления редкоземельных элементов гидроксидами железа в океанах. Геохимия, 1989. № 8. С. 1089–1100.
5. *Колотов С. В.* Редкоземельные элементы на Молодежном медно-колчеданном месторождении. Ежегодник-1991. Свердловск: ИГиГ УНЦ СССР. 1991. С. 107–108.
6. *Лисицын А. П., Гурвич Е. Г., Лукашин В. Н. и др.* Геохимия элементов-гидролизатов. М.: Наука, 1980. 239 с.
7. *Масленников В. В.* Седиментогенез, гальмиролиз и экология колчеданосных палеогидротермальных полей (на примере Южного Урала). Миасс: Геотур, 1999. 348 с.
8. *Пуркин А. В., Денисова Т. А.* Геологические критерии прогнозирования и поисков на Урале скрытых стратиформных медноколчеданных месторождений, сформированных по продуктам субмаринного выветривания базальтов. Свердловск: Уралгеология, 1987. 190 с.
9. *Страхов Н. М.* Проблемы геохимии современного океанского литогенеза. М.: Наука, 1976. 300 с.

10. Теленков О. С., Масленников В. В. Автоматизированная экспертная система типизации кремнисто-железистых отложений палеогидротермальных полей Южного Урала. Миасс: ИМин УрО РАН, 1995. 200 с.
11. *Bannot-Courtois C.* Distribution des terres rares dans les depots hydrothermaux de la zone FAMOUS et des Galapagos. Comparaison avec les sediments metalliferes // *Mar. Geol.* 1981. V. 39. P. 1–14.
12. *Barret T. J., Jarvis I., Jarvis K. E.* Rare earth element geochemistry of massive sulfides-sulfates and gossans on the Southern Explorer Ridge // *Geology.* 1990. V. 18. P. 583–586.
13. *Byrne R. H., Kim K. H.* REE element scavenging in seawater // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1990. V. 54. P. 2645–2656.
14. *Bostrom K., Peterson M. N. A., Joensuu O., Fisher D. E.* Aluminium-poor ferromanganous sediments on active ocean ridges // *J. Geophys. Res.* 1969. V. 74. P. 3261–3270.
15. *Cocherie A., Calvez J. Y., Oudin-Dunlop E.* Hydrothermal activity as recorded by Red Sea sediments: Sr-Nd isotops and REE signatures // *Marine Geology.* 1994. V. 118. P. 291–302.
16. *Davidson G. J., Stolz A. J., Eggins S. M.* Gheochemical Anatomy of silica iron exhalites: evidence for hydrothermal oxyanion cycling in response to vent fluid redox and thermal evolution (Mt. Windsor Subprovince, Australia) // *Economic Geology.* 2001. V. 96. P.1201–1226.
17. *Fleet A. J., Pobertson A. H. F.* Ocean-ridge metaliferous and pelagic sediments of the Semail Nappe, Oman // *J. Geol. Soc.*, 1980. V. 137, pt. 4. P. 403–422.
18. *German C. R., Higgs N. C., Thomson J., Mills R., Elderfield H., Blusztajn J., Fleer A. P., Bacon M. P.* A geochemical Study of metalliferous Sediment from the TAG Hydrothermal mound, 26°08'N, Mid-Atlantic Ridge // *Jornal of Geophysical Research.* 1993. V. 98. NO. B6. P. 9683–9692.
19. *Guy C., Daux V., Schott J.* Behaviour of rare earth elements during seawater/basalt interactions in the Mururoa Massif // *Chemical Geology.* 1999. V. 158. P. 21–35.
20. *Herzig P. M., Hannington M. D., Scott S. D., Maliotis G., Rona P.A., Thompson G.* Gold-rich sea-floor gossans in the Troodos ophiolite and on the Mid-Atlantic ridge // *Economic Geology.* 1991. V. 86. P. 1747–1755.
21. *Marching V., Gundlach H., Moller P., Schley F.* Some geochemical indicators for discrimination between diagenetic and hydrothermal metalliferous sediments // *Marine Geology.* 1982. V. 50. P. 241–256.
22. *Peter J. M., Scott, S. D.* Windy Craggy, Northwestern British Columbia : The World's Largest Besshi-Type Deposit // *Volcanic-associated massive sulphide deposits: processes and examples in modern and ancient setting/.* *Economic geology.* 1999. V. 8. P. 261–295.
23. *Pichler T., Ridley W. I., Nelson E.* Low-temperature alteration of dredged volcanics from the Southern Chile Ridge: additional information about early stages of seafloor weathering // *Marine Geology.* 1999. V. 159. P. 155–177.
24. *Robertson A. H. F., Fleet A. J.* The origin of rare earths in metalliferous sediments of the Troodos massif, Cyprus // *Earth and Planetary Science Letters.* 1976. V. 28. P. 385–394.
25. *Wonder J. D., Spry P. G., Windom K. E.* Geochemistry and origin of manganese-rich rocks related to iron-formation and sulfide deposits, Western Georgia // *Economic Geology.* 1988. V. 83. P.1070–1081.

