

УДК 553.329; 552.54

РУДОПРОЯВЛЕНИЕ НАДЭЙЯХИНСКОЕ (ПАЙ-ХОЙ, РОССИЯ) КАК ПРИМЕР ЖЕЛЕЗО-МАРГАНЦЕВЫХ МЕТАОСАДКОВ В УГЛЕРОДИСТЫХ ДОЛОМИТСОДЕРЖАЩИХ СЛАНЦАХ

© 2019 г. А. И. Брусницын^{1, *}, Е. В. Старикова^{2, **}, М. В. Игнатова¹, В. Н. Кулешов^{3, ***}

¹ Санкт-Петербургский государственный университет

199034 Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9

² Всероссийский научно-исследовательский геологический институт им. А. П. Карпинского

199106 Санкт-Петербург, Средний пр., 74

³ Геологический институт РАН

119017 Москва, Пыжевский пер., 7

*E-mail: brusspb@yandex.ru

**E-mail: starspb@mail.ru

***E-mail: vnkuleshov@mail.ru

Поступила в редакцию 04.12.2017 г.

Приводятся результаты исследований металлоносных (железо-марганцевых и марганцевых) пород открытого в 2010 г. на Пай-Хое Надэяхинского рудопоявления. Металлоносная залежь представляет собой пластообразное тело, согласно залегающее в углеродистых кремнистых и глинисто-карбонатно-кремнистых сланцах верхнего девона. Рудный пласт находится в 180 м ниже уровня регионально развитой на Пай-Хое фаменской марганценовой формации. Открытие Надэяхинского рудопоявления указывает на существование в пределах девонской толщи этого региона еще одного возрастного интервала накопления марганца. Металлоносные породы обладают типичными для метаморфизованных осадочных отложений текстурами и структурами. По составу среди них выделяются две разновидности: железо-марганцевые (кварц-карбонатные) — сложенные кварцем, доломитом, кутнагоритом, родохрозитом, сидеритом, кальцитом, и марганцевые (кварц-родохрозит-силикатные) — состоящие из кварца, родохрозита, тефрита, сонолита и пироксмангита. Специфической особенностью Надэяхинского рудопоявления является широкое развитие доломита в железо-марганцевых породах и вмещающих сланцах. По соотношению индикаторных элементов (Al, Ti, Fe и Mn) железо-марганцевые и марганцевые породы сопоставимы с современными металлоносными и рудоносными осадками. Изотопный состав углерода карбонатов ($\delta^{13}\text{C}$ от -16.4 до -7.8‰ , PDB) соответствует аутигенным карбонатам, образованным за счет углекислоты, образующейся при микробном разложении органического вещества на стадии диа- и/или катагенеза. Геологические и петрографические наблюдения показывают, что железо- и марганценовые отложения формировались синхронно с терригенно-карбонатно-кремнистыми осадками. Источником железа и марганца могли быть гидротермальные растворы или поровые диагенетические воды. Последний вариант представляется более вероятным. Накопление металлов происходило во впадине-ловушке, где периодически возникал режим стагнации придонных вод. Обстановка седиментации способствовала формированию парагенетической ассоциации железо- и марганценовых осадков с углеродистыми отложениями и предопределила восстановительные условия постседиментационного минералообразования. На стадии диа- или катагенеза происходила доломитизация содержащихся в исходных отложениях карбонатов кальция. Этот процесс осуществлялся благодаря мобилизации магния, высвободившегося при трансформации глинистых минералов (за счет перехода монтмориллонита в иллит). Позднее, при замещении оксидов Mn^{3+} , Mn^{4+} и Fe^{3+} образовались карбонаты железа и марганца. Кристаллизация силикатов марганца также начиналась на ранних стадиях литогенеза и завершалась при региональном метаморфизме металлоносных отложений.

Ключевые слова: марганцевые породы, Пай-Хой, метаморфизованные рудоносные осадки.

DOI: 10.31857/S0024-497X20192165–192

Стратиформные залежи марганцевых и железо-марганцевых пород широко развиты в слабо-метаморфизованных осадочных толщах Пай-Хоя [Юдович и др., 1997; Юшкин и др., 2007; Старикова, Завилейский, 2010; Брусницын, Игнатова, 2014; Старикова, 2014]. Подавляющее большин-

ство этих объектов приурочено к отложениям узкого стратиграфического интервала верхнего девона — так называемой фаменской марганценовой формации [Микляев, 1991; Старикова, 2014; Старикова, Кулешов, 2016]. Вмещающими породами здесь являются яшмы, а также крем-

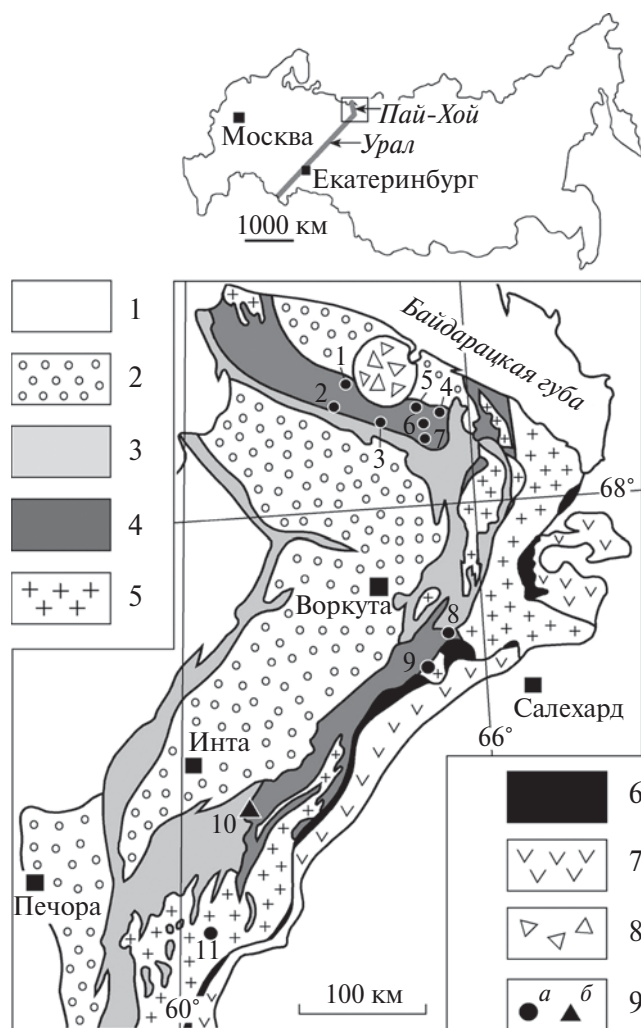


Рис. 1. Схема размещения главных рудопроявлений и месторождений марганца на севере Урала и Пай-Хое (геологическая основа составлена по материалам О.А. Кондайна и Н.А. Румянцева с изменениями и дополнениями [Геология ..., 2011]).

1–7 — структурно-формационные (палеогеодинамические) зоны: 1 — чехол Восточно-Европейской платформы и Западно-Сибирской плиты (карбонатные, песчано-глинистые и др. формации), 2 — Предуральский краевой прогиб (молассовая и флишевая формации), 3 и 4 — Западно-Уральская мегазона (осадочные формации пассивной континентальной окраины) (3 — Елецкая зона (карбонатные формации шельфа), 4 — Лемвинская зона (глинисто-кремнистые формации континентального склона)), 5 — Центрально-Уральская мегазона (основание складчатой системы: метаморфогенные формации), 6 — Главный Уральский глубинный разлом (офиолитовая формация), 7 — Тагило-Магнитогорская мегазона (вулканогенные формации активной континентальной окраины); 8 — коптогенные комплексы Карской астроблемы; 9 — рудопроявления (а) и месторождения (б) марганца (1 — Путьюское, 2 — Хэ-яхинское, 3 — Сибирчатаяхинское, 4 — Карское-1, 5 — Карское-2, 6 — Надэяхинское и Надэяхинское-2, 7 — Нижнесиловское и Силоваяхинское, 8 — проявления Собской площади, 9 — Верхнетышорское, 10 — Парнокское, 11 — Вэраю).

нистые, глинисто-кремнистые и углеродисто-кремнистые сланцы с прослоями кремнистых известняков, в то время как высокомарганцевые породы сложены преимущественно кутнагоритом, железистым родохрозитом («сидерородохрозитом») и реже — родохрозитом, родонитом, тефроитом и некоторыми другими силикатами (Силоваяхинское проявление [Старикова, 2011]).

В 2010 г. на Пай-Хое в среднем течении р. Силова-Яха, в районе впадения в нее ручья Надэяха, среди девонских метаосадков было обнаружено новое железо-марганцевое рудопроявление — Надэяхинское [Старикова, 2012; Старикова, Журавлев, 2013]. Это рудопроявление привлекло внимание исследователей, поскольку, в отличие от других генетически родственных объектов, локализовано вне фаменской марганценовой формации, характеризуется развитием редких для региона силикатных разновидностей марганцевых пород, высоким содержанием в рудах и во вмещающих глинисто-карбонатно-кремнистых сланцах карбонатов изоморфного ряда доломит—кутнагорит. Целью наших исследований являлось изучение минералогии и геохимии металлоносных пород Надэяхинского рудопроявления и реконструкция на основе полученных результатов условий их образования.

ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ЗАЛЕГАНИЯ МЕТАЛЛОНОСНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

Надэяхинское рудопроявление расположено в юго-западной части Пай-Хойской складчатой структуры, являющейся северным продолжением Уральской складчатой области. Пай-Хойская структура сложена преимущественно осадочными толщами палеозойского возраста, накопление которых, по современным представлениям, происходило в морском бассейне, в обстановке пассивной континентальной окраины. Осадочные комплексы региона традиционно подразделяются на две структурно-формационные зоны — юго-западную Елецкую, образованную преимущественно карбонатными осадками мелководного шельфа, и северо-восточную Лемвинскую, сформированную карбонатно-глинисто-кремнистыми отложениями глубоководного шельфа и континентального склона [Войновский-Кригер, 1945; Пучков, 1979; Геология ..., 2011]. Рудопроявления марганца локализованы в лемвинских фациях (рис. 1).

В районе рудопроявления развиты отложения громашорской (D_3fr-fm) и силоваяхинской (D_3fm-C_1t) свит (рис. 2). Громашорская

свита сложена преимущественно кремнистыми и глинисто-карбонатно-кремнистыми сланцами с прослоями кремнистых известняков, мощность свиты 250 м. Силваяхинская свита представлена ритмичным переслаиванием кремнистых сланцев и пелитолитов с кремнистыми известняками, мощностью 200 м. Для обеих свит характерны прослои и отдельные пачки углеродистых сланцев. Разделяющий эти свиты пограничный стратиграфический интервал является регионально выдержанным уровнем накопления марганца и выделяется как фаменская марганценовая формация [Микляев, 1991; Старикова, Завилейский, 2010; Старикова, 2014; Старикова, Кулешов, 2016]. Основанием этой формации служит горизонт красных гематит-кварцевых яшмовидных пород с тонкими (мощностью 5–50 см), не выдержанными по простиранию прослоями кремнистых известняков, относящийся к кровле громашорской свиты. Выше него залегает пачка равномерно переслаивающихся кремнистых известняков и карбонатно-кремнистых сланцев нижней части силваяхинской свиты. На некоторых участках в составе толщи, перекрывающей яшмовидные породы, преобладают карбонатно-кремнистые сланцы и кремнистые пелитолиты. В верхней части марганценовой формации постепенно возрастает доля углеродистых пород, а ее верхняя граница соответствует переходу кремнисто-карбонатных отложений в однородные толщи углеродисто-кремнистых типичных “черных сланцев”. Общая мощность формации составляет 35–50 м, протяженность — свыше 100 км. Марганцевая минерализация прослеживается практически повсеместно в виде серий пластов и линз мощностью от 0.2 до 3 м. Наиболее крупные тела присутствуют в верхней части горизонта яшм и в непосредственно перекрывающих яшмы отложениях. Состав марганцевых пород изменяется в зависимости от типа вмещающих метаосадков: в карбонатно-кремнистых фациях развиты кутнагоритовые породы, а в существенно кремнистых — родохрозитовые (“сидерородохрозитовые”).

Вне уровня фаменской марганценовой формации в девонских отложениях Пай-Хоя марганцевые залежи до сих пор не были установлены. Надэйяхинское рудопроявление локализовано примерно в 180 м ниже основания фаменской марганценовой формации — в отложениях нижней части громашорской свиты, датированных франским ярусом верхнего девона [Старикова, Журавлев, 2013]. Вмещающими породами являются кремнистые и глинисто-карбонатно-

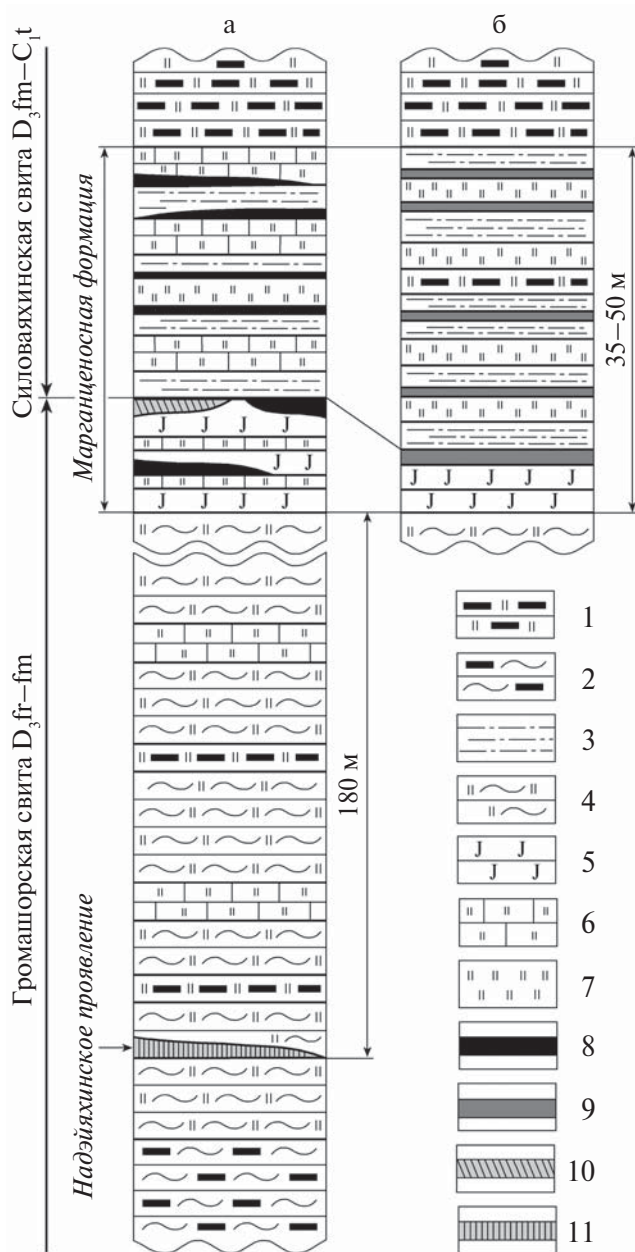


Рис. 2. Положение марганценовой формации и Надэйяхинского рудопроявления в сводной стратиграфической колонке громашорской и силваяхинской свит Пай-Хоя (по материалам [Старикова, Журавлев, 2013; Старикова, 2014; Старикова, Кулешов, 2016] с упрощениями). а, б — фациальные разновидности марганценовой формации: а — карбонатно-кремнистая, б — кремнистая. 1–11 — метаосадочные породы: 1–4 — сланцы (1 — углеродистые кремнистые, 2 — углеродистые глинисто-кремнистые, 3 — карбонатно-кремнистые, 4 — кремнистые и глинисто-карбонатно-кремнистые), 5 — яшмы, 6 — кремнистые известняки, 7 — кремнистые пелитолиты, 8–11 — марганцевые породы (8 — кутнагоритовые, 9 — родохрозитовые (“сидерородохрозитовые”), 10 — силикатные (Силваяхинское проявление), 11 — кварц-карбонатные и кварц-родохрозит-силикатные (Надэйяхинское рудопроявление)).

кремнистые сланцы. В составе сланцев преобладают кварц, кальцит и доломит, каждый из перечисленных минералов составляет более 5% объема породы (об. %); второстепенные минералы (1–5 об. %) представлены мусковитом, стильпномеланом, клинохлором и альбитом; акцессорные (<1 об. %) — пиритом. Текстуры пород ясно полосчатые, линзовидно-слоистые, пльчатые, сланцеватые и образованы чередованием тонких (3–50 мм) слоев зеленовато-серой, серой, коричневой и желтой окраски, обусловленной различным соотношением породообразующих минералов. На фоне отмеченных вариаций минерального состава содержание кварца в породах, вмещающих марганцевые руды, в среднем составляет не менее 60–70 об. %, а карбонатов — около 20–30 об. %, причем количество кальцита и доломита в них вполне сопоставимо. Ранее, насколько нам известно, исследователи не отмечали доломит в составе пород громашорской свиты. В связи с этим трудно оценить, насколько широко этот минерал представлен в составе толщи глинисто-карбонатно-кварцевых сланцев. В частности, на участке Надэяхинского рудопоявления сланцы, содержащие доломит, формируют пачку мощностью не менее 10–12 м. Вероятно, аналогичные породы могут быть встречены и в других частях разреза. Для глинисто-карбонатно-кремнистых сланцев в целом типична примесь тонкодисперсного органического вещества (ОВ), распределение которого подчеркивает слоистую текстуру породы.

Пачка сланцев деформирована позднепалеозойско–раннемезозойскими тектоническими процессами. На изученной площади сланцы обнажаются в виде полосы (50×1000 м), вытянутой в меридиональном направлении; породы полого погружаются на восток под углами 3–10°. Степень регионального метаморфизма осадочных толщ не превышает *PT*-уровня зеленосланцевой фации. Наиболее интенсивному преобразованию подверглись прослои глинистых пород, которые в настоящее время трансформированы в клинохлор-мусковит-кварцевые (\pm альбит, \pm стильпномелан) агрегаты.

Обогащенные железом и марганцем породы образуют в пределах сланцевой пачки согласную залежь уплотненно-линзовидной формы, длиной до 200 м и мощностью от 40 до 80 см. Залежь характеризуется ясно выраженной полосчатой структурой, в которой слои, образованные марганцевыми минералами, разделены безрудными карбонатно-кварцевыми интервалами. Мощности слоев, как правило, не превышают 5–10 см,

однако местами обогащение марганцем по мощности достигает 40 см, и марганцевые минералы практически нацело слагают залежь. Таким образом, рудный пласт, в котором концентрируются прослои и линзы марганцевых минералов, представляет собой фрагмент строения сланцевой пачки, относительно маломощный, но протягивающийся на значительное расстояние.

МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ ЖЕЛЕЗО-МАРГАНЦЕВЫХ И МАРГАНЦЕВЫХ ПОРОД

Минералогические разновидности пород

Металлоносные породы Надэяхинского рудопоявления микрозернистые, со средней размерностью минеральных индивидов 10–30 мкм, максимальной — до 120 мкм. В составе этих пород методами оптической и электронной микроскопии, микронзондового и рентгенофазового анализов диагностировано 40 минералов (табл. 1). По соотношению главных минералов среди рассматриваемых пород выделяются две разновидности: 1) железо-марганцевые кварц-карбонатные и 2) марганцевые кварц-родохрозит-силикатные. Первые слагают основной объем рудной залежи, последние — образуют небольшую (мощностью 40 см, протяженностью 5 м), четко ограниченную линзу, расположенную внутри тела железо-марганцевых пород.

Железо-марганцевые кварц-карбонатные породы сложены преимущественно кварцем и разнообразными по составу карбонатами (родохрозитом, сидеритом, кальцитом, доломитом, кутнагоритом и анкеритом); в меньших количествах присутствуют Al–Mg слюды (иллит, алюмоселадонит), шамозит и стильпномелан; среди акцессорных минералов чаще всего встречаются пирит, рутил, ильменит, циркон, барит и апатит; фиксируется примесь тонкодисперсного ОВ. Содержание кварца и карбонатов в рассматриваемых породах вполне сопоставимо, вместе эти минеральные компоненты составляют не менее 90 об. %. Структура пород пелитоморфная, комковатая, в местах скопления шамозита и стильпномелана — спутанно-чешуйчатая. Текстуры слоистые, линзовидно-полосчатые (рис. 3). Выделяется слоистость двух порядков: относительно грубая, обусловленная чередованием довольно мощных (5–30 мм) слоев, обогащенных кварцем, карбонатами или слоистыми силикатами; и более тонкая (0.5–1 мм) слоистость, связанная с ориентированным распределением минералов. При изменениях мине-

Таблица 1. Минералы металлоносных пород Надэйяхинского рудопроявления

№ п/п	Минерал	Формула	Породы	
			Железо-марганцевые кварц-карбонатные	Марганцевые кварц-родохрозит-силикатные
1	Алабандин	MnS		+
2	Сфалерит	ZnS	+	+
3	Миллерит	NiS		+
4	Джайпурит	CoS	+	
5	Молибденит	MoS ₂		+
6	Халькопирит	CuFeS ₂	+	
7	Пирит	Fe(S ₂)	+	+
8	Кобальтин	Co(AsS)		+
9	Герсдорфит	Ni(AsS)	+	
10	Кварц	SiO ₂	■	■
11	Рутил	TiO ₂	+	+
12	Гематит	Fe ₂ O ₃	+	
13	Ильменит	FeTiO ₃	+	
14	Пирофанит	MnTiO ₃		+
15	Магнетит	FeFe ₂ O ₄	+	
16	Ферберит	FeWO ₄	+	
17	Тефроит	Mn(SiO ₄)		■
18	Сонолит	Mn ₉ (SiO ₄) ₄ (OH,F) ₂		■
19	Циркон	Zr(SiO ₄)	+	+
20	Спессартин	Mn ₃ A ₁₂ (SiO ₄) ₃		+
21	Пироксмангит	Mn ₇ (Si ₇ O ₂₁)		■
22	Фриделит	Mn ₈ (Si ₆ O ₁₅)(OH,Cl) ₂		•
23	Алюминоселадонит	KAlMg(Si ₄ O ₁₀)(OH) ₂	•	+
24	Ферроалюминоселадонит	KAlFe(Si ₄ O ₁₀)(OH) ₂	+	
25	Иллит	K _{0.75} (Al _{1.75} Mg _{0.25})(Si ₃ AlO ₁₀)(OH) ₂	•	
26	Флогопит	KMg ₃ (Si ₃ AlO ₁₀)(OH,F) ₂	+	+
27	Аннит	KFe ₃ (Si ₃ AlO ₁₀)(OH,F) ₂	+	
28	Унезит	Na _{0.5} (Mg,Fe,Al) ₃ ((Si,Al) ₄ O ₁₀)(OH) ₂	+	
29	Клинохлор	(Mg,Mn) ₅ Al(Si ₃ AlO ₁₀)(OH) ₈		•
30	Шамозит	Fe ₅ Al(Si ₃ AlO ₁₀)(OH) ₈	•	
31	Стильпномелан	KFe ₈ (Si ₁₁ AlO ₂₈)(OH) ₈ · 2H ₂ O	•	
32	Кальцит	Ca(CO ₃)	■	
33	Родохрозит	Mn(CO ₃)	■	■
34	Сидерит	Fe(CO ₃)	■	
35	Доломит	CaMg(CO ₃) ₂	■	
36	Кутнагорит	CaMn(CO ₃) ₂	■	+
37	Анкерит	CaFe(CO ₃) ₂	+	
38	Барит	Ba(SO ₄)	+	+
39	Монацит-Се	Ce(PO ₄)	+	+
40	Апатит-F	Ca ₅ (PO ₄) ₃ F	+	+

Примечание. Минералы: ■ — главные (>5 об. %), • — второстепенные (1–5 об. %), + — акцессорные (<5 об. %).

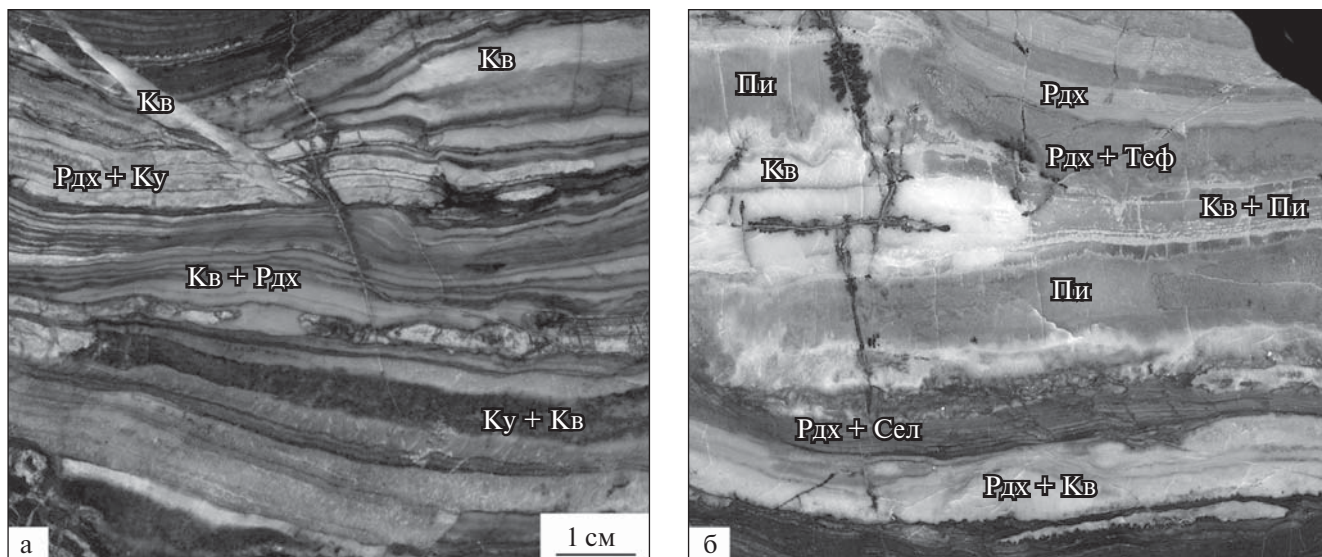


Рис. 3. Текстуры металлоносных пород Надзйяхинского рудопроявления (фотографии образцов). Породы: а — железо-марганцевые кварц-карбонатные (обр. 4300/3), б — кварц-родохрозит-силикатные (обр. 4300/10). Везде хорошо видна полосчатая текстура пород, секущие черные прожилки — гипергенные оксиды марганца. Минералы: Кв — кварц, Рдх — родохрозит, Ку — кутнагорит, Теф — тефроит, Пи — пироксмангит, Сел — Al-Mg слюда (алюминоселадонит).

рального состава окраска пород резко меняется. Так, основная масса рассматриваемых пород окрашена в темно-серые и зеленовато-серые тона, на фоне которых отчетливо выделяются: белые и светло-серые прослои — с высоким содержанием кварца, темно-серые — обогащенные доломитом и кутнагоритом, бежевые и светло-желтые — образованные родохрозитом, темно-зеленые — с повышенным содержанием слоистых силикатов. По текстуре кварц-карбонатные породы близки вмещающим сланцам, с которыми нередко связаны постепенными переходами.

Марганцевые кварц-родохрозит-силикатные породы являются редкими для территории Пай-Хоя разновидностями марганценосных метаосадков. Главные минералы этих пород — кварц, родохрозит, тефроит, сонолит и пироксмангит; второстепенные — фриделит и марганцевый клинохлор; наиболее характерные акцессорные — пиррофанит, циркон, спессартин, алюиноселадонит, барит, монацит и апатит. Структура пород микромозаичная. Текстурные особенности обусловлены ритмичным чередованием тонких (мощностью 5–20 мм) слоев и линз, сложенных кварцем (\pm пироксмангит), пироксмангитом, родохрозитом (\pm кварц, \pm фриделит), родохрозитом и сонолитом (\pm фриделит, \pm клинохлор) или родохрозитом и тефроитом (\pm фриделит, \pm клинохлор). Внутри каждого ритма, как правило, наблюдается более тонкое (0.5–2 мм) переслаивание минеральных агрегатов. Кварцевые слои обычно белые, родохрозитовые — светло-

бежевые или желтые, тефроитовые — пепельно-серые, родохрозит-тефроитовые (\pm фриделит) — темно-коричневые, сонолитовые — фиолетовые, пироксмангитовые варьируют от розовых до ярко-малиновых. Сочетание текстурных особенностей с вариациями окраски часто придает породам декоративные качества.

Наряду с линзовидно-полосчатыми текстурами, в породах иногда отчетливо выражены текстуры будинажа и реакционного замещения минералов. Чаще всего будинированию подвержены родохрозит-тефроитовые линзы, фрагменты которых окружены пироксмангит-кварцевыми агрегатами. Реже встречается будинирование пироксмангит-кварцевых слоев, залегающих в родохрозит-тефроитовой (\pm сонолит, \pm фриделит, \pm клинохлор) массе.

Реакционные текстуры, как правило, проявляются на границах кварцевых и родохрозитовых, а также кварцевых и родохрозит-тефроитовых слоев; реже такие текстуры присутствуют в минеральной массе, разделяющей родохрозит-тефроитовые (\pm сонолит, \pm фриделит, \pm клинохлор) будины. Здесь образование каемок пироксмангита происходит согласно реакциям: 1) тефроит (\pm сонолит) + кварц \rightarrow пироксмангит (\pm H_2O); 2) фриделит + кварц \rightarrow пироксмангит + H_2O ; 3) родохрозит + кварц \rightarrow пироксмангит + CO_2 . Первые две реализуются полностью, а протекание третьей ограничивается концентрацией углекислоты в поровых растворах, так

как при высокой мольной доли CO_2 реакция затормаживается. В результате тефроит, сонолит и фриделит практически всегда бывают отделены от кварца каемками пироксманита толщиной от 2 до 15 мм. Родохрозитовые и кварцевые прослои, напротив, могут и контактировать друг с другом, и разделяться новообразованным пироксмангитом. Поскольку скопления тефроита, родохрозита, кварца и других минералов формируют в породе тонкую слоистость, новообразованные каймы пироксмангита обычно подчеркивают полосчатое (слоистое) строение первоначальных отложений или ярко оттеняют в них текстуры будинажа. Скопления (прослои) пироксмангита иногда располагаются внутри кварца, однако в этом случае в них присутствуют реликты (диаметром до 10 мм) родохрозит-тефроитовых агрегатов, что подтверждает образование пироксмангита в соответствии с приведенными выше химическими реакциями.

В целом минеральный состав и структурно-текстурные особенности обеих разновидностей железо- и марганценосных пород являются характерными для метаосадочных образований. Кварц-карбонатные и кварц-родохрозит-силикатные породы сходны по условиям залегания, в них развиты преимущественно линзовидно-полосчатые текстуры. Вместе с тем, есть и явные различия. Кварц-родохрозит-силикатные породы отличаются от кварц-карбонатных присутствием силикатов марганца в качестве породообразующих минералов и однообразным составом карбонатных минералов (существенно марганцевых), а также более явно выраженными текстурами будинажа и реакционного замещения минералов, набором второстепенных и аксессуарных минералов.

Характеристика породообразующих минералов

Карбонаты являются главными носителями железа и марганца в изученных породах. Распределение карбонатов в основной массе пород подчеркивает линзовидно-слоистое строение исходных металлоносных отложений. В то же время, морфология карбонатных минералов и их агрегатов скорее свидетельствует об их постседиментационном происхождении. Карбонаты обычно представлены изометричными зернами или хорошо ограненными ромбоэдрическими кристаллами (рис. 4, рис. 5). Внутренняя зона (“ядро”) кристаллов часто содержит многочисленные включения кварца, тогда как внешняя зона (кайма), как правило, более однородная,

без включений. Встречаются также массивные пелитоморфные и мозаичные (микрогранобластовые) карбонатные агрегаты.

Химический состав карбонатов характеризуется широкими вариациями содержаний Mn, Fe, Ca и Mg. При этом выделяются три изоморфные серии (рис. 6, рис. 7): родохрозит—сидерит, родохрозит—кальцит и доломит—кутнагорит—анкерит.

В распределении карбонатных минералов установлены четкие закономерности (табл. 2). В глинисто-карбонатно-кремнистых сланцах, вмещающих металлоносные породы, примерно в равных количествах присутствуют кальцит и доломит. Химический состав кальцита здесь обычно характеризуется низким содержанием элементов-примесей (Mg, Fe и Mn), не превышающим порога чувствительности микрозондового анализа. Но, местами концентрации этих элементов достигают 4, 8 и 6 мольных процентов (моль. %) MgCO_3 , FeCO_3 и MnCO_3 , соответственно. Кристаллы доломита, как правило, зональные: в направлении от внутренней зоны к внешней кайме в них резко увеличивается содержание марганца. Состав “ядра” в них близок железистому доломиту, в котором устанавливается избыток кальция (коэффициент Ca в кристаллохимической формуле (к.ф.) составляет в среднем 0.60 при расчете на стандартную стехиометрию карбонатов $(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn})_1 \text{CO}_3$), тогда как внешняя кайма по составу соответствует марганцовисто-железистому доломиту с содержанием кальция, близким к “идеальному” для этого минерала (в среднем 0.53 к.ф.).

В составе железо-марганцевых кварц-карбонатных пород наиболее широко распространены минералы ряда доломит—кутнагорит, а также родохрозит и карбонат с примерно равным содержанием железа и марганца (Fe—Mn-карбонат), реже встречаются кальцит, анкерит и сидерит.

Карбонаты доломит—кутнагоритового ряда обычно образуют хорошо ограненные ромбоэдрические кристаллы с зональным строением. В большинстве случаев (см. рис. 4а—4г, 4и) внутренние зоны кристаллов обогащены магнием и по составу соответствуют марганцевому доломиту ($\text{Mg} > \text{Mn}$) или магниезильному кутнагориту ($\text{Mg} < \text{Mn}$). Во внешних зонах марганец заметно преобладает над магнием ($\text{Mg} < \text{Mn}$), и, таким образом, минерал имеет состав кутнагорита. В “ядрах” кристаллов концентрация железа в карбонатах чаще всего не превышает 0.02—0.05 к.ф. Для внешних зон характерно пе-

ременное и, часто, довольно высокое содержание железа, однако составы, соответствующие анкериту ($\text{Fe} > \text{Mn}$, $\text{Fe} > \text{Mg}$), были установлены в единичных случаях (см. рис. 7). Значительно реже встречаются свидетельства обратной зональности кристаллов, когда во внутренних частях — $\text{Mg} < \text{Mn}$, а во внешних — $\text{Mg} > \text{Mn}$, причем подобные каймы отличаются также и высокими концентрациями железа ($\text{Fe} \gg \text{Mn}$). Подобный состав следует относить к железистому доломиту (Fe-доломиту), который был установлен в участках пород с высоким содержанием Mg-Fe-хлорита (магнезиального шамозита), магнезиального сидерита (Mg-сидерита) и железистого родохрозита (см. рис. 4е, 4ж).

Родохрозит представлен двумя морфологическими типами: встречаются зерна неправильной формы, выполняющие интерстиции кристаллов карбоната доломит-кутнагоритового ряда (см. рис. 4г, 4д), а также микрозернистые массы, слагающие почти мономинеральные слои и лин-

зы (см. рис. 4в, 4м). Химический состав родохрозита характеризуется переменным содержанием кальция и марганца (3–38 моль. % CaCO_3 и 50–95 моль. % MnCO_3), причем соотношение этих элементов варьирует в пределах единого агрегата. Как правило, в минерале также присутствуют примеси железа и магния (0–22 моль. % FeCO_3 и 0–12 моль. % MgCO_3).

Наличие тесных сростаний родохрозита и кутнагорита (см. рис. 4г, 4д) свидетельствует о разрыве смесимости в изоморфном ряду Ca-Mn карбонатов, что могло быть обусловлено низкой температурой кристаллизации минералов [Голдсмит, 1987]. Соотношение кальция и марганца в изученных карбонатах в целом подтверждают эту закономерность: составы с содержаниями кальция 0.20–0.45 к. ф. и марганца 0.50–0.65 к. ф. составляют всего около 2% общего числа анализов (11 из 490), редкость таких составов хорошо видна на гистограмме распределения кальция (см. рис. 6б). Тем не менее,

Рис. 4. Морфология выделений карбонатов в кварц-карбонатных породах, микрофотографии в обратно-отраженных электронах.

а — ромбовидные сечения кристаллов зонального карбоната ряда доломит-кутнагорит в кварцевой массе, темные участки кристаллов обогащены магнием, светлые — марганцем; б — изометричное зерно зонального карбоната ряда доломит-кутнагорит, хорошо видно “сетчатое” строение в центральной части зерна и более массивное — в кайме; в — сростания родохрозита с зональным кутнагоритом и зональным Fe-Mn карбонатом; г, д — сростания неоднородного по содержанию кальция и марганца родохрозита с зональными кристаллами карбоната ряда доломит-кутнагорит; е — зерна магнезиального сидерита (Mg-сидерита) и зонального карбоната ряда кутнагорит-железистый доломит (Fe-доломит) в шамозит-кварцевой матрице; ж — сростки зонального кутнагорита, Fe-Mn карбоната, Mg-сидерита и Fe-доломита, видна каемка Fe-доломита в кутнагорите на контакте с Fe-Mn карбонатом; з — зональные зерна карбоната ряда Ca-родохрозит-сидерит-Fe-Mn карбонат; и — агрегат зональных зерен карбонатов двух изоморфных рядов доломит-кутнагорит (более темные: доломит — почти черный, кутнагорит — темно-серый) и родохрозит-Fe-Mn карбонат (более светлые: родохрозит — серый, Fe-Mn карбонат — светло-серый); к — сросток кальцита со стильпномеланом, частично замещенного Mg-сидеритом; л — обрастание доломита родохрозитом и Fe-Mn карбонатом; м — неравномерное распределение кальция и марганца в слое родохрозита. Минералы: Кв — кварц, Кл — кальцит, Рдх — родохрозит, Сд — сидерит, МСд — магнезиальный сидерит (Mg-сидерит), СРд — карбонат с сопоставимыми количествами марганца и железа (Fe-Mn карбонат), Дол — доломит, АДл — железистый доломит (Fe-доломит), Ку — кутнагорит, Сел — селадонит, Ил — иллит, Шм — шамозит, Сти — стильпномелан, Ап — апатит. Цифрами отмечены участки в кристаллах карбонатов, соответствующие составам:

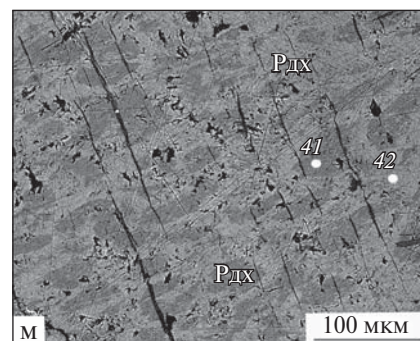
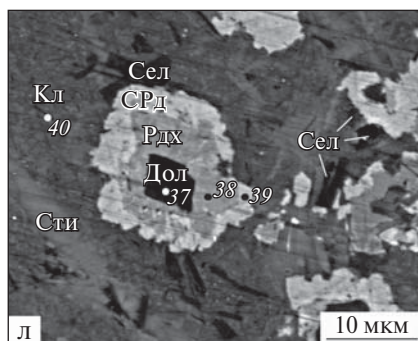
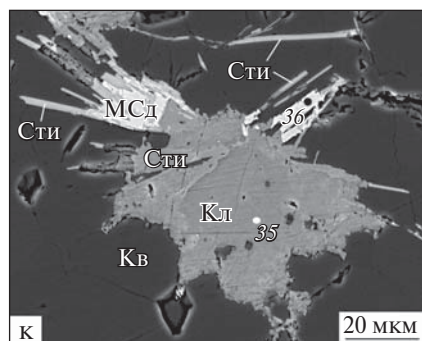
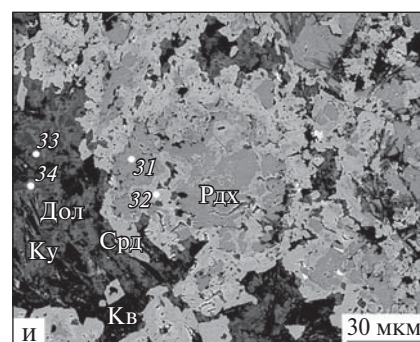
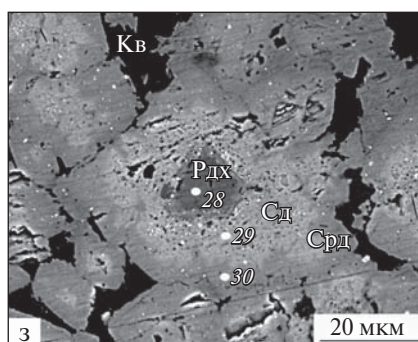
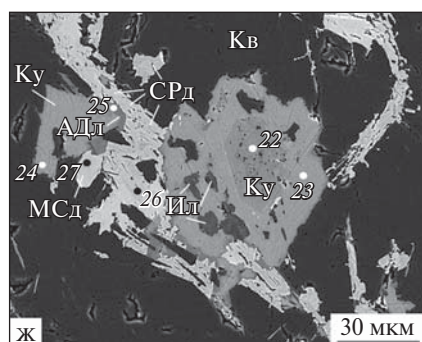
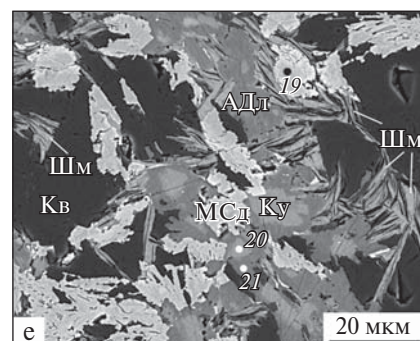
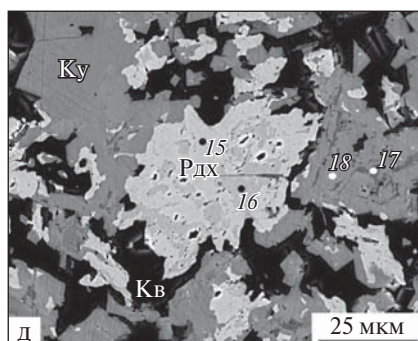
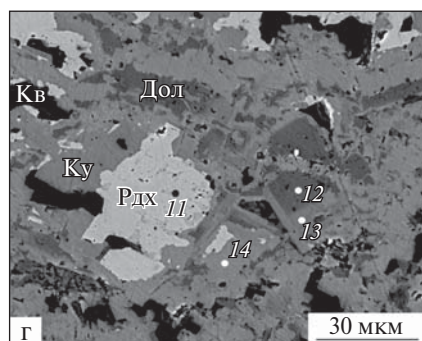
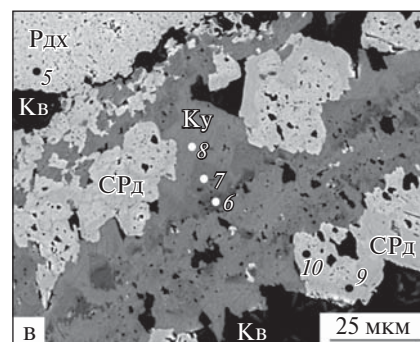
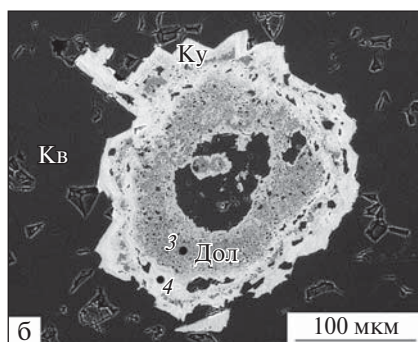
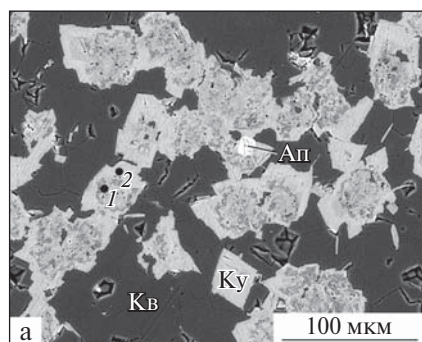
1 — $(\text{Ca}_{0.53}\text{Mg}_{0.22}\text{Mn}_{0.19}\text{Fe}_{0.06})\text{CO}_3$	2 — $(\text{Ca}_{0.52}\text{Mg}_{0.10}\text{Mn}_{0.28}\text{Fe}_{0.10})\text{CO}_3$
3 — $(\text{Ca}_{0.53}\text{Mg}_{0.22}\text{Mn}_{0.20}\text{Fe}_{0.05})\text{CO}_3$	4 — $(\text{Ca}_{0.50}\text{Mg}_{0.12}\text{Mn}_{0.23}\text{Fe}_{0.15})\text{CO}_3$
5 — $(\text{Ca}_{0.08}\text{Mg}_{0.03}\text{Mn}_{0.85}\text{Fe}_{0.04})\text{CO}_3$	6 — $(\text{Ca}_{0.50}\text{Mg}_{0.17}\text{Mn}_{0.30}\text{Fe}_{0.03})\text{CO}_3$
7 — $(\text{Ca}_{0.49}\text{Mg}_{0.10}\text{Mn}_{0.35}\text{Fe}_{0.06})\text{CO}_3$	8 — $(\text{Ca}_{0.48}\text{Mg}_{0.06}\text{Mn}_{0.38}\text{Fe}_{0.08})\text{CO}_3$
9 — $(\text{Ca}_{0.10}\text{Mg}_{0.10}\text{Mn}_{0.58}\text{Fe}_{0.22})\text{CO}_3$	10 — $(\text{Ca}_{0.07}\text{Mg}_{0.11}\text{Mn}_{0.34}\text{Fe}_{0.48})\text{CO}_3$
11 — $(\text{Ca}_{0.11}\text{Mg}_{0.07}\text{Mn}_{0.82}\text{Fe}_{0.04})\text{CO}_3$	12 — $(\text{Ca}_{0.53}\text{Mg}_{0.25}\text{Mn}_{0.20}\text{Fe}_{0.02})\text{CO}_3$
13 — $(\text{Ca}_{0.56}\text{Mg}_{0.13}\text{Mn}_{0.27}\text{Fe}_{0.04})\text{CO}_3$	14 — $(\text{Ca}_{0.48}\text{Mg}_{0.12}\text{Mn}_{0.33}\text{Fe}_{0.07})\text{CO}_3$
15 — $(\text{Ca}_{0.10}\text{Mg}_{0.07}\text{Mn}_{0.83})\text{CO}_3$	16 — $(\text{Ca}_{0.22}\text{Mg}_{0.06}\text{Mn}_{0.72})\text{CO}_3$
17 — $(\text{Ca}_{0.53}\text{Mg}_{0.20}\text{Mn}_{0.24}\text{Fe}_{0.03})\text{CO}_3$	18 — $(\text{Ca}_{0.50}\text{Mg}_{0.11}\text{Mn}_{0.31}\text{Fe}_{0.08})\text{CO}_3$
19 — $(\text{Ca}_{0.08}\text{Mg}_{0.32}\text{Mn}_{0.04}\text{Fe}_{0.56})\text{CO}_3$	20 — $(\text{Ca}_{0.51}\text{Mg}_{0.12}\text{Mn}_{0.22}\text{Fe}_{0.15})\text{CO}_3$
21 — $(\text{Ca}_{0.49}\text{Mg}_{0.27}\text{Mn}_{0.03}\text{Fe}_{0.21})\text{CO}_3$	22 — $(\text{Ca}_{0.53}\text{Mg}_{0.15}\text{Mn}_{0.21}\text{Fe}_{0.11})\text{CO}_3$
23 — $(\text{Ca}_{0.55}\text{Mg}_{0.11}\text{Mn}_{0.24}\text{Fe}_{0.10})\text{CO}_3$	24 — $(\text{Ca}_{0.56}\text{Mg}_{0.08}\text{Mn}_{0.24}\text{Fe}_{0.12})\text{CO}_3$
25 — $(\text{Ca}_{0.51}\text{Mg}_{0.26}\text{Mn}_{0.06}\text{Fe}_{0.17})\text{CO}_3$	26 — $(\text{Ca}_{0.03}\text{Mg}_{0.15}\text{Mn}_{0.49}\text{Fe}_{0.33})\text{CO}_3$
27 — $(\text{Ca}_{0.01}\text{Mg}_{0.30}\text{Mn}_{0.07}\text{Fe}_{0.62})\text{CO}_3$	28 — $(\text{Ca}_{0.23}\text{Mg}_{0.06}\text{Mn}_{0.68}\text{Fe}_{0.03})\text{CO}_3$
29 — $(\text{Ca}_{0.03}\text{Mg}_{0.04}\text{Mn}_{0.06}\text{Fe}_{0.87})\text{CO}_3$	30 — $(\text{Ca}_{0.05}\text{Mg}_{0.06}\text{Mn}_{0.41}\text{Fe}_{0.48})\text{CO}_3$
31 — $(\text{Ca}_{0.26}\text{Mg}_{0.07}\text{Mn}_{0.67}\text{Fe}_{0.3})\text{CO}_3$	32 — $(\text{Ca}_{0.07}\text{Mg}_{0.08}\text{Mn}_{0.46}\text{Fe}_{0.39})\text{CO}_3$
33 — $(\text{Ca}_{0.53}\text{Mg}_{0.20}\text{Mn}_{0.12}\text{Fe}_{0.15})\text{CO}_3$	34 — $(\text{Ca}_{0.55}\text{Mg}_{0.05}\text{Mn}_{0.26}\text{Fe}_{0.14})\text{CO}_3$
35 — $(\text{Ca}_{0.86}\text{Mn}_{0.09}\text{Fe}_{0.05})\text{CO}_3$	36 — $(\text{Ca}_{0.06}\text{Mg}_{0.13}\text{Mn}_{0.12}\text{Fe}_{0.69})\text{CO}_3$
37 — $(\text{Ca}_{0.52}\text{Mg}_{0.38}\text{Mn}_{0.07}\text{Fe}_{0.03})\text{CO}_3$	38 — $(\text{Ca}_{0.16}\text{Mg}_{0.06}\text{Mn}_{0.78})\text{CO}_3$
39 — $(\text{Ca}_{0.10}\text{Mg}_{0.07}\text{Mn}_{0.44}\text{Fe}_{0.39})\text{CO}_3$	40 — $(\text{Ca}_{0.62}\text{Mn}_{0.28}\text{Fe}_{0.10})\text{CO}_3$
41 — $(\text{Ca}_{0.27}\text{Mg}_{0.07}\text{Mn}_{0.66})\text{CO}_3$	42 — $(\text{Ca}_{0.11}\text{Mg}_{0.08}\text{Mn}_{0.78}\text{Fe}_{0.03})\text{CO}_3$

Номера образцов: а–в — 4300/3; г, д — 4300/3 а; е, ж — 4300/3 б; з–к — 4300/8; л, м — 4300/42.

карбонаты с подобными пропорциями кальция и марганца установлены в изученных породах. Вероятно, они образовались в условиях локального резкого пересыщения поровых растворов кальцием и/или марганцем, что, согласно экспериментальным данным, способствует кристаллизации метастабильных карбонатов с любым соотношением Ca и Mn [Katsikopoulos et al., 2009].

Не исключено также, что разрыв смесимости существует и в высококальциевой части Ca–Mn ряда. Однако наши данные пока не позволяют судить об этом вследствие редкости карбонатов такого состава в породах Надэйяхинского рудопроявления.

В ассоциации с кутнагоритом и родохрозитом встречается Fe–Mn карбонат (см. рис. 4в).



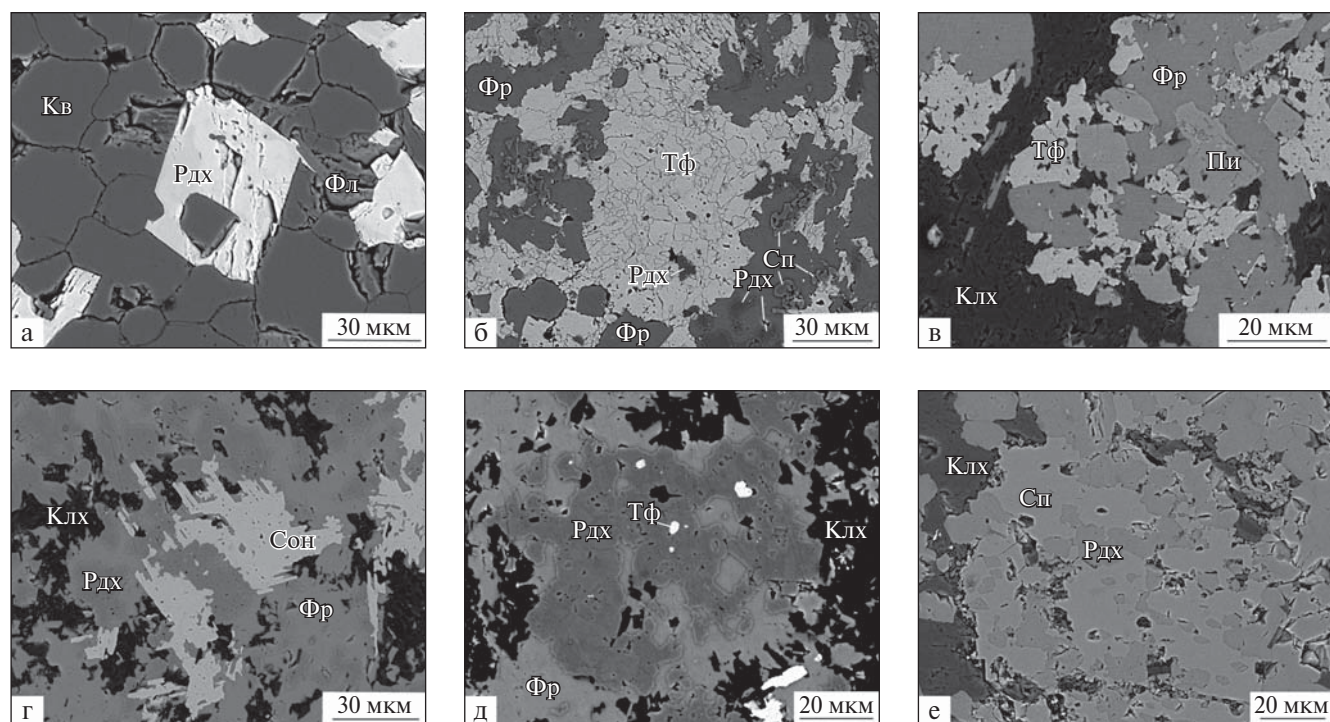


Рис. 5. Морфология минералов кварц-родохрозит-силикатных пород, микрофотографии в обратно-отраженных электронах.

а — ромбовидные сечения кристаллов родохрозита в срастаниях с изометричными зернами кварца; б — агрегат изометричных зерен тефроита в родохрозит-фриделитовой массе с включениями спессартина; в — зерна тефроита и пироксмангита в фриделит-клинохлоровой матрице; г — таблитчатые зерна сонолита в агрегате фриделита, клинохлора и родохрозита; д — “облачный” родохрозит-фриделитовый агрегат с включениями тефроита; е — изометричное зерно спессартина с включениями родохрозита. Минералы: Кв — кварц, Тф — тефроит, Сон — сонолит, Сп — спессартин, Пи — пироксмангит, Фл — флогопит, Фр — фриделит, Клх — клинохлор, Рдх — родохрозит. Номера образцов: а, б — 4300/10; в, е — 4300/26; г, д — 4300/12.

Состав минерала варьирует от железисто-го родохрозита ($Mn > Fe$, при 0.60 к. ф. для Mn и 0.20 к. ф. для Fe) до марганцовистого сидерита ($Mn < Fe$, при 0.25 к. ф. для Mn и 0.70 к. ф. для Fe), максимальное число полученных нами составов находится в области с примерно равным соотношением элементов (см. рис. 6а). Нередко зерна Fe—Mn карбонатов зональны: внутренние части характеризуются относительно более высоким содержанием железа, а внешние — марганца. По-видимому, подобное распределение железа и марганца свидетельствует о сложном характере зональности карбонатов. Так, ядра некоторых кристаллов по составу соответствует родохрози-ту, который в направлении к периферии сменяется сидеритом, а последний, в свою очередь, сменяется Fe—Mn карбонатом (см. рис. 4з). В том случае, когда срез препарата не проходит через центр кристалла, зональность приобретает более простой характер, близкий к отмеченному выше: сидерит → Fe—Mn карбонат. Часто Fe—Mn карбонат обрастает родохрозит без образования промежуточной сидеритовой зоны (см. рис. 4и). Особенно интересны зональные кристаллы,

в которых ядра представлены доломитом, а ближе к краю располагаются зоны родохрозита и Fe—Mn карбоната (см. рис. 4л).

Анатомия кристаллов карбонатных минералов доломит—кутнагоритового и родохрозит—сидеритового рядов свидетельствует о том, что их зональность может иметь разную природу. Наблюдалась зональность роста, с кристаллографически отчетливо выраженными границами зон разного минерального состава. Отмечены ядра кристаллов с явными следами растворения и последующим обрастанием карбонатным минералом другого состава. Подобные типы зональности наиболее характерны для минералов ряда доломит (или магнезиальный кутнагорит) → кутнагорит (см. рис. 4а, 4б) и ряда родохрозит → Fe—Mn карбонат (см. рис. 4и). Изменение состава внешних зон кристаллов могло происходить за счет диффузионного обмена химическими элементами между уже образовавшимися карбонатами и поровыми растворами. В частности, таким путем, вероятно, формировались обогащенные магнием и железом зоны в кутнагорите, контактирующем с шамозитом и магнезиаль-

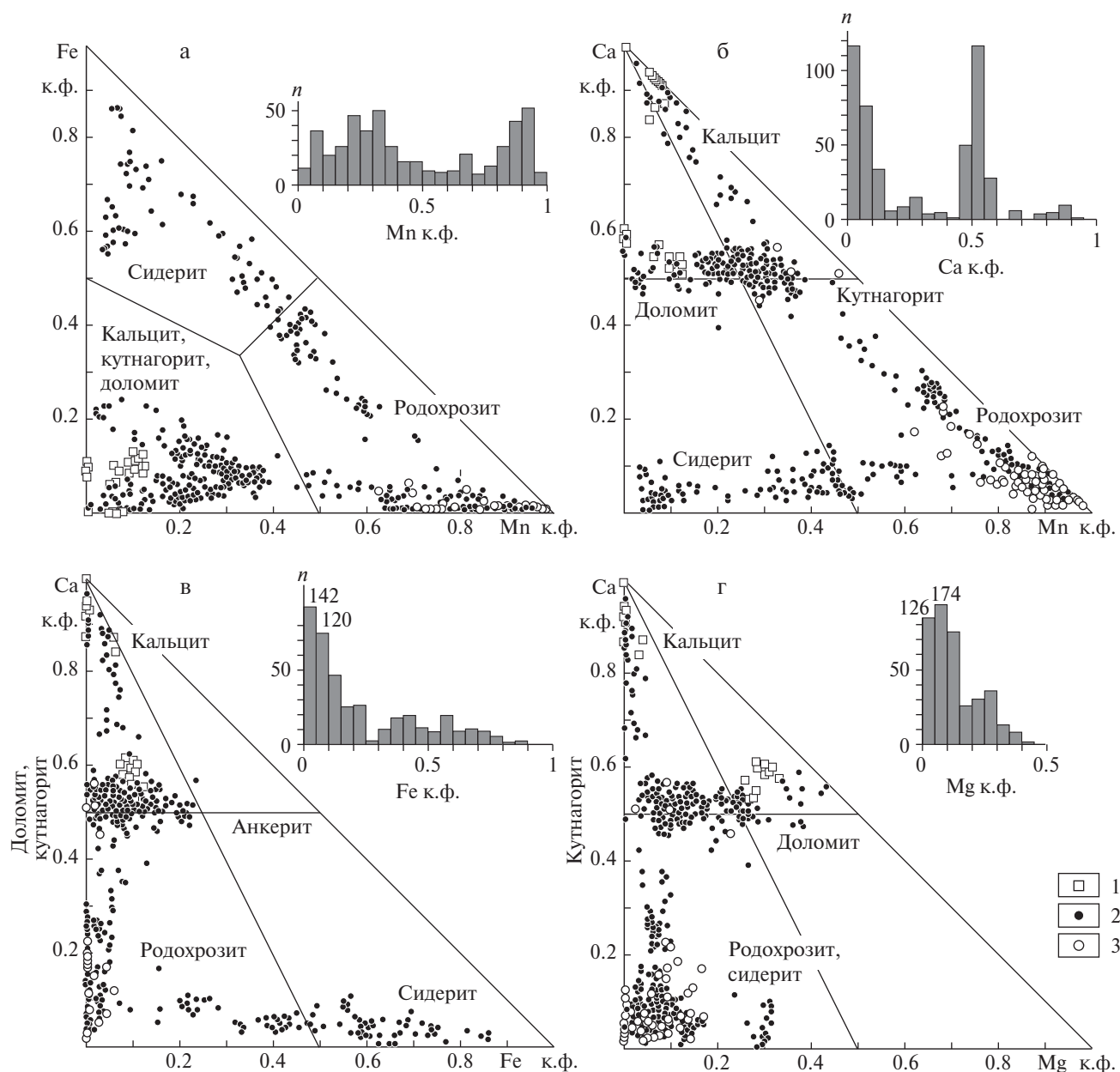


Рис. 6. Соотношение содержаний Mn, Fe, Ca и Mg в карбонатах. Концентрации элементов даны в коэффициентах (к. ф.) на стандартную кристаллохимическую формулу $(Ca, Mg, Mn, Fe)CO_3$. На вкладках показаны гистограммы распределения элементов в изученных карбонатах (n — количество определений). 1–3 породы: 1 — вмещающие глинисто-карбонатно-кремнистые сланцы, 2 — железо-марганцевые кварц-карбонатные, 3 — марганцевые кварц-родохрозит-силикатные.

ным сидеритом (см. рис. 4е, 4ж), а также зоны, окаймляющие сидерит и родохрозит, сложенные Fe–Mn карбонатом (см. рис. 4з, 4и). Последние образовались в результате привноса марганца из смежных участков породы.

Необходимо отметить присутствие в изученных породах редкого карбонатного минерала со специфическим составом — магнезиального сидерита, с содержанием железа 56–75 моль. %

$FeCO_3$ и магнезия 12–32 моль. % $MgCO_3$. Этот минерал, а также магнезиальные разновидности Fe–Mn карбонатов, кристаллизовались в результате замещения Mg–Fe силикатов (шамозита и стильпномелана) с образованием частичных или полных псевдоморфоз (см. рис. 4е, 4ж, 4к).

Таким образом, в кварц-карбонатных породах установлено сонахождение нескольких карбонатных фаз, между которыми наблюдаются

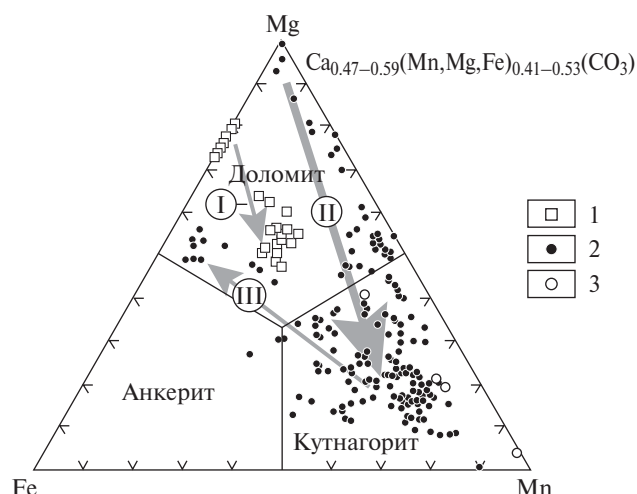


Рис. 7. Соотношение содержаний Mn, Mg и Fe в карбонатах изоморфной серии доломит–кутнагорит–анкерит.

1–3 — породы: 1 — вмещающие глинисто-карбонатно-кремнистые сланцы, 2 — железо-марганцевые кварц-карбонатные, 3 — марганцевые кварц-родохрозит-силикатные. Стрелками показаны тренды изменения состава зональных минералов во вмещающих породах (I) и кварц-карбонатных породах (II и III): II — главный тренд, III — редкий, характерный для карбонатов, контактирующих с Mg-сидеритом и шамозитом.

как устойчивые, так и реакционные взаимоотношения. Ассоциация этих минералов обусловлена вариациями химического состава карбонатов в отдельных тончайших слоях метаосадка, которые контролировались локальными условиями, благоприятными для кристаллизации различных по составу карбонатных минералов. Наиболее общие тренды изменения состава карбонатов во времени в ряду доломит–кутнагорит проявляются в смене магнезиальных разновидностей марганцевыми, а в ряду родохрозит–сидерит — в смене марганцевых разновидностей железистыми. На фоне этих общих трендов происходит диффузионная миграция элементов между смежными участками породы, что приводит к усложнению итогового состава ассоциации. Следует отметить, что повышенные концентрации магния установлены практически во всех исследованных карбонатах, что, в целом, не характерно для марганценосных метаосадков. Фазовое и химическое разнообразие карбонатов является типичной особенностью углеродистых отложений вообще и металлоносных, в частности — [Юдович, Кетрис, 1988; Okita, 1992]. Близкий видовой и химический состав карбонатов установлен, например, в верхнедевонских железо-марганцевых метаосадках Полярного Урала [Брусницын и др., 2017].

В отличие от кварц-карбонатных пород, состав карбонатов в кварц-родохрозит-силикатных породах исключительно однообразен: средние содержания марганца в них 87–93 моль. % $MnCO_3$, кальция — 3–5 моль. % $CaCO_3$, характерно постоянное присутствие примеси магния (3–9 моль. % $MgCO_3$). Заметно отличается только родохрозит из слоев переходного интервала от кварц-родохрозит-силикатных к кварц-карбонатным породам. Содержание марганца в этом родохрозите варьирует от 62 до 89 моль. % $MnCO_3$, а содержания кальция и магния составляют 6–22 и 4–15 моль. % $CaCO_3$ и $MgCO_3$, соответственно. В породах переходного интервала также встречаются единичные зерна магнезиального кутнагорита.

Силикаты являются характерными минералами марганцевых отложений, подвергшихся метаморфизму, в т.ч. в невысокой степени [Brusnitsyn et al., 2017]. В изученных породах установлено 15 минералов, относящихся к силикатам (см. табл. 1). Типичные химические анализы приведены в табл. 3.

Тефроит представлен изометричными зернами, образующими сростки с родохрозитом, фриделитом и клинохлором, реже — со спессартином и пироксмангитом (см. рис. 5б и 5в). В подобной ассоциации встречается близкий к тефроиту по составу и кристаллической структуре, но содержащий воду **сонолит** (см. рис. 5г). Тефроит и сонолит встречаются в виде сростков, однако чаще всего скопления этих минералов пространственно разобщены. Зерна тефроита, как правило, неоднородны, состоят из мелких блоков и содержат тончайшие включения родохрозита и других минералов. Индивиды сонолита обычно менее дефектны. **Пироксмангит** — марганцевый силикат розовой и ярко-малиновой окраски и часто диагностируется как “родонит”. Однако результаты рентгенофазового анализа показывают, что в породах Надэяхинского рудопоявления кристаллизуется именно пироксмангит — структурно близкий к родониту марганцевый силикат. Пироксмангит образует таблитчатые кристаллы, присутствующие в виде сростков с кварцем и другими минералами (см. рис. 5в), часто слагает почти мономинеральные прослои и линзы. **Спессартин** в породах Надэяхинского рудопоявления относится к редким минералам и присутствует в виде включений в родохрозите (см. рис. 5б, 5е).

В породах Надэяхинского рудопоявления диагностированы разнообразные водосодержащие слоистые силикаты, что в целом типично для слабометаморфизованных осадков.

Таблица 2. Составы карбонатов

№ п/п	№ обр.	Минерал	Соотношения катионов в расчете на (Ca+Mg+Mn+Fe) = 1	n*
Вмещающие глинисто-карбонатно-кремнистые сланцы				
1	4300/100	1) кальцит	Ca _{1,00-0,87} Mg _{0,00-0,04} Mn _{0,00-0,08} Fe _{0,00-0,06}	18
		2) зональный доломит	Ca _{0,60} Mg _{0,30} Mn _{0,00} Fe _{0,10} → Ca _{0,53} Mg _{0,25} Mn _{0,10} Fe _{0,12} **	25
Железо-марганцевые кварц-карбонатные породы				
2	4300/3	1) зональный доломит → кутнагорит	Ca _{0,52-0,55} Mg _{0,21-0,26} Mn _{0,17-0,21} Fe _{0,04} → Ca _{0,44-0,55} Mg _{0,05} Mn _{0,38} Fe _{0,03-0,16}	52
		2) родохрозит	Ca _{0,04-0,17} Mg _{0,04} Mn _{0,74-0,94} Fe _{0,02}	16
		3) зональный Fe—Mn карбонат (сидерит → родохрозит)	Ca _{0,06-0,11} Mg _{0,08-0,12} Mn _{0,31} Fe _{0,49} → Ca _{0,06-0,11} Mg _{0,08-0,12} Mn _{0,61} Fe _{0,20}	16
		4) Mg—сидерит	Ca _{0,11} Mg _{0,24} Mn _{0,08} Fe _{0,57}	1
		5) анкерит	Ca _{0,50} Mg _{0,13} Mn _{0,15} Fe _{0,22}	1
3	4300/3а	1) зональный доломит → кутнагорит	Ca _{0,48-0,54} Mg _{0,38} Mn _{0,14} Fe _{0,00-0,03} → Ca _{0,48-0,59} Mg _{0,08} Mn _{0,36} Fe _{0,03-0,10}	68
		2) родохрозит	Ca _{0,03-0,37} Mg _{0,00-0,10} Mn _{0,51-0,95} Fe _{0,00-0,06}	23
4	4300/3б	1) зональный доломит → кутнагорит	Ca _{0,52} Mg _{0,25} Mn _{0,19} Fe _{0,05} → Ca _{0,52} Mg _{0,10} Mn _{0,28} Fe _{0,12}	12
		2) зональный кутнагорит → Fe—доломит	Ca _{0,52} Mg _{0,09} Mn _{0,24} Fe _{0,15} → Ca _{0,50} Mg _{0,27} Mn _{0,03} Fe _{0,20}	15
		3) Mg—сидерит	Ca _{0,08} Mg _{0,32} Mn _{0,04} Fe _{0,56}	16
		4) Fe—Mn карбонат	Ca _{0,04} Mg _{0,14} Mn _{0,35-0,49} Fe _{0,32-0,39}	7
5	4300/8	1) зональный доломит → кутнагорит	Ca _{0,52} Mg _{0,23} Mn _{0,10} Fe _{0,15} → Ca _{0,55} Mg _{0,05} Mn _{0,25} Fe _{0,15}	7
		2) зональный Са—родохрозит → Fe—Mn карбонат	Ca _{0,26} Mg _{0,06} Mn _{0,67} Fe _{0,01} → Ca _{0,03-0,07} Mg _{0,05-0,10} Mn _{0,20-0,48} Fe _{0,39-0,68}	18
		3) зональный Са—родохрозит → сидерит → Fe—Mn карбонат	Ca _{0,26} Mg _{0,05} Mn _{0,67} Fe _{0,02} → Ca _{0,03} Mg _{0,05} Mn _{0,75-0,87} Fe _{0,16-0,43}	16
		4) кальцит	Ca _{0,76-0,90} Mg _{0,01} Mn _{0,05-0,15} Fe _{0,05}	11
		5) Mg—сидерит	Ca _{0,01-0,07} Mg _{0,12-0,16} Mn _{0,08-0,14} Fe _{0,64-0,75}	11
6	4300/42	1) кальцит	Ca _{0,62-0,97} Mn _{0,03-0,28} Fe _{0,00-0,10}	15
		2) доломит	Ca _{0,55} Mg _{0,34-0,44} Mn _{0,00-0,10} Fe _{0,01}	9
		3) кутнагорит	Ca _{0,45-0,58} Mg _{0,00-0,15} Mn _{0,21-0,45} Fe _{0,05-0,19}	11
		4) родохрозит	Ca _{0,06-0,38} Mg _{0,03-0,12} Mn _{0,59-0,86} Fe _{0,00-0,22}	32
		5) Fe—Mn карбонат	Ca _{0,04-0,14} Mg _{0,05-0,10} Mn _{0,32-0,53} Fe _{0,32-0,54}	25
Марганцевые кварц-родохрозит-силикатные породы				
7	4300/12б	родохрозит	Ca _{0,05} Mg _{0,03} Mn _{0,92}	20
8	4300/26а	родохрозит	Ca _{0,04} Mg _{0,09} Mn _{0,87}	16
9	4300/26б	родохрозит	Ca _{0,04} Mg _{0,04} Mn _{0,92}	13
10	4300/10а	родохрозит	Ca _{0,04} Mg _{0,09} Mn _{0,87}	13
11	4300/10б	родохрозит	Ca _{0,03} Mg _{0,04} Mn _{0,93}	13
12	4300/10в	1) родохрозит	Ca _{0,06-0,22} Mg _{0,04-0,15} Mn _{0,62-0,89}	29
		2) кутнагорит	Ca _{0,45-0,56} Mg _{0,02-0,22} Mn _{0,29-0,46} Fe _{0,02}	4

Примечание. n* — количество определений методом микрозондового анализа, цифра характеризует относительную распространенность карбонатов соответствующего состава.

** — здесь и далее в таблице стрелкой указано направление от ядра кристалла к его кайме. Для удобства сопоставления составов карбонатов химические элементы в кристаллохимических формулах даны в единой последовательности.

Таблица 3. Химический состав (масс. %) и коэффициенты в кристаллохимических формулах (к.ф.) силикатов

Компо- ненты	Минералы																	Коэффициенты в кристаллохимических формулах																
	Тф	Сон	Сп	Пи	Пи	Фр	Al- Сел	Fe- Сел	Ил	Фл	Анн	Ун	Клх	Клх	Шм	Сти	Сти	“O”																
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	32																	
SiO ₂	30.10	36.69	36.42	46.50	46.96	34.27	52.41	48.67	53.76	46.00	39.17	43.07	31.90	31.42	29.14	45.79	47.80																	
Al ₂ O ₃			20.23				24.50	27.21	26.79	11.38	13.58	30.18	15.11	15.83	21.56	5.88	5.76																	
FeO _{общ}							2.58	4.38	3.52	3.66	23.02	9.18	0.93	1.46	28.55	28.38	29.45																	
MnO	66.90	69.91	41.87	51.56	51.47	52.17	1.01	1.71	0.66	2.75	1.46	0.00	15.09	12.87	0.00	3.07	1.61																	
MgO	2.65	1.27	1.22	1.31	1.89	1.23	4.01	2.19	1.77	23.45	8.61	7.37	25.10	25.94	8.16	4.22	3.45																	
CaO				1.11	0.00		1.12	1.41	0.00	0.00	0.69	2.36																						
Na ₂ O												2.07																						
K ₂ O							9.58	10.07	8.86	8.87	8.82					2.85	1.60																	
Cl						2.42																												
Сумма	99.95	97.88	99.74	100.49	100.32	90.09	95.21	95.63	95.36	96.11	95.34	94.22	88.13	87.53	87.41	90.18	89.67																	
O = Cl ₂						0.55																												
Сумма	99.95	97.88	99.74	100.49	100.32	89.54	95.21	95.63	95.36	96.11	95.34	94.22	88.13	87.53	87.41	90.18	89.67																	
“O”	4	17	12	21	20				11					14		32																		
Si	1.00	3.96	3.01	6.98	7.05	5.99	3.51	3.11	3.55	3.20	3.03	2.91	3.16	3.11	3.08	10.74	11.09																	
Al			1.96				1.93	2.18	2.08	0.93	1.24	2.41	1.76	1.85	2.69	1.63	1.57																	
Fe							0.14	0.25	0.19	0.21	1.49	0.52	0.08	0.12	2.52	5.57	5.71																	
Mn	1.86	8.79	2.93	6.54	6.43	7.70	0.06	0.10	0.04	0.16	0.10	0.00	1.26	1.08	0.00	0.61	0.32																	
Mg	0.13	0.28		0.30	0.43	0.32	0.40	0.22	0.17	2.43	0.99	0.74	3.70	3.82	1.29	1.48	1.19																	
Ca			0.11	0.18	0.00		0.08	0.10	0.00	0.00	0.06	0.17																						
Na												0.22																						
K							0.82	0.87	0.75	0.79	0.87					0.85	0.47																	
Cl						0.74																												

Примечание. В таблице приведены результаты микрозондовых анализов. Минералы: Тф — тефрит, Сон — сонолит, Сп — спессартин, Пи — пирооксмангит, Фр — фриделит, Al-Сел — алюминоселадонит, Fe-Сел — ферроселадонит, Ил — иллит, Фл — флогопит, Анн — аннит, Ун — унесьит, Клх — клинохлор, Шм — шамозит, Сти — стилиномелан. “О” — количество атомов кислорода, на которое рассчитаны коэффициенты в кристаллохимических формулах. Разновидности пород: анализы 1–6, 10, 13 и 14 — кварц-ролохрозит-силикатные (1, 3, 4, 10, 14 — обр. 4300/10; 2, 5, 6, 13 — обр. 4300/12), анализы 7–9, 11, 12, 15–17 — кварц-карбонатные (7 и 15 — обр. 4300/3; 8, 11, 12, 16 — обр. 4300/42; 9 и 17 — обр. 4300/8).

Фриделит — наиболее распространенный второстепенный минерал кварц-родохрозит-силикатных пород, Спутанно-волоконистые агрегаты пластинчатых индивидов фриделита размером порядка 10–20 мкм; характерны комковатые сростки фриделита с родохрозитом и клинохлором (см. рис. 5д). Слюды, хлориты и стильпно-мелан представлены типичными пластинчатыми индивидами, распределенными в основной массе равномерно или в виде небольших скоплений, ориентированных вдоль слоистости породы. Среди слюд выделяется шесть минеральных видов. Наиболее широко представлены диоктаэдрические слюды, близкие по химическому составу и формально относящиеся к алюминоселадониту, ферроселадониту и иллиту. Значительно реже встречаются триоктаэдрические слюды — флогопит и аннит. В составе слюд отмечается дефицит калия, содержание которого варьирует от 0.75 до 0.87 к. ф., что является вполне закономерным для слюд слабометаморфизованных осадков. Помимо перечисленных минералов, в кварц-карбонатных породах микронзондовым анализом установлены единичные зерна юнезита.

Химический состав хлоритов Надэйяхинского рудопроявления изменяется и зависит от состава пород, включающих хлориты. В кварц-карбонатных породах присутствует в основном магнезиальный шамозит ($\text{Fe} > \text{Mg}$), не содержащий марганца. Для шамозитов характерны высокие содержания алюминия, что приводит к дефициту октаэдрических катионов в кристаллической структуре ($[\text{Fe}_{\text{VI}} + \text{Mg}_{\text{VI}} + \text{Al}_{\text{VI}}] \approx 5.6$ к. ф. вместо 6.0 к. ф. в теоретической формуле шамозита). Не исключено, что изученная фаза представляет собой смешанослойное образование. В кварц-родохрозит-силикатных породах присутствует марганцевый клинохлор ($\text{Mg} > \text{Mn}$, $\text{Mg} \gg \text{Fe}$, $\text{Mn} \gg \text{Fe}$).

Химический состав стильпномелана соответствует железистой разновидности этого минерала, содержащей в качестве элементов-примесей марганец и магний. Такой состав типичен для стильпномелана из металлоносных метаосадков.

Общей особенностью всех изученных силикатов является присутствие в них магния. В то время, как для слоистых силикатов магний как видообразующий или изоморфный элемент вполне закономерен, для тефроита, сонолита, спессартина и пироксмангита высокие концентрации магния, установленные в них на Надэйяхинском рудопроявлении, необычны и должны рассматриваться как отличительная особенность данного объекта.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ МЕТАЛЛОНОСНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

Главные элементы

Химический состав изученных метаосадочных пород (табл. 4) во многом отражает распределение элементов в исходных отложениях. В химическом составе вмещающих сланцев доминирует кремнезем, среднее содержание которого (78.62 масс. % SiO_2) почти в 3.5 раза выше остальных петрогенных элементов. Концентрации кремнезема закономерно уменьшаются с ростом содержаний в сланцах кальция, магния, марганца и летучих компонентов (общее содержание $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ определено как п.п.п.), что отражает увеличение в породе количества карбонатов (кальцита и марганцовистого доломита). По сравнению с “нормальными” пелагическими осадками, сланцы немного обогащены железом (рис. 8а). Значения алюминиевого модуля $\text{Al}_\text{M} = \text{Al}/(\text{Al} + \text{Mn} + \text{Fe})$ в большинстве образцов находятся вблизи границы терригенных и металлоносных отложений. Однако избыточные концентрации железа и марганца очень невелики, и поэтому на диаграмме $(\text{Al} + \text{Ti}) - (\text{Fe} + \text{Mn})$ все точки сланцев лежат в поле “нормальных” терригенных осадков (см. рис. 8б). Содержащие доломит разновидности сланцев характеризуются повышенными концентрациями магния — до 3.77 масс. % MgO и марганца — до 2.52 масс. % MnO (см. табл. 4, обр. 4300/100 и 4300/101). По величине $\text{Mn}/\text{Fe} = 0.83$ они сопоставимы с некоторыми железо-марганцевыми породами изученного проявления.

Как видно из табл. 4, химический состав кварц-карбонатных пород отличается от вмещающих сланцев более низкими концентрациями кремнезема (в среднем 38.03 масс. % SiO_2), но более высокими — железа и марганца (в среднем 13.31 и 17.26 масс. % $\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{общ}}$ и $\text{MnO}^{\text{общ}}$, соответственно). Соотношение Mn/Fe в них заметно варьирует (от 0.06 до 3.65), однако в целом марганец преобладает над железом (в среднем $\text{Mn}/\text{Fe} = 1.75$).

Кварц-родохрозит-силикатные породы демонстрируют наиболее высокие для Надэйяхинского рудопроявления содержания марганца: в среднем 54.27 масс. % $\text{MnO}^{\text{общ}}$. Однако концентрация железа в них составляет в среднем 1.93 масс. % $\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{общ}}$, что почти в 7 раз ниже, чем в кварц-карбонатных породах, и сопоставимо с аналогичным показателем вмещающих сланцев. Значения Mn/Fe в кварц-родохрозит-силикатных породах варьируют от 12.99 до 60.57 (в среднем 37.76).

Таблица 4. Химический состав пород и изотопный состав ($\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$) составляющих их карбонатов

Компонент	Разновидности пород												
	Кремнистые и глинисто-карбонатно-кремнистые сланцы						Железо-марганцевые кварц-карбонатные						
	4300/50	4300/52	4300/53	4300/100	4300/101	4300/1	4300/2	4300/4	4300/5	4300/6	4300/7	4300/8	
Химический состав пород, масс. %													
SiO ₂	92.53	83.75	89.45	65.33	62.02	39.52	23.63	17.11	39.64	75.52	28.99	46.93	
TiO ₂	0.03	0.30	0.15	0.14	0.09	0.05	0.07	0.11	0.06	0.03	0.12	0.04	
Al ₂ O ₃	2.18	6.11	2.51	3.65	2.54	1.73	1.91	1.94	1.67	0.59	3.69	1.16	
Fe ₂ O ₃ ^{общ}	3.84	3.87	3.22	2.97	3.40	21.61	14.22	9.27	7.17	4.47	23.72	15.52	
MnO ^{общ}	0.17	0.28	1.03	2.16	2.52	14.93	17.53	22.71	23.21	7.99	17.15	12.31	
MgO	0.04	2.30	1.07	3.20	3.77	2.80	7.22	10.25	3.36	1.36	4.51	2.56	
CaO	0.16	0.41	0.85	9.54	10.78	7.10	21.42	22.23	10.72	4.96	8.43	11.07	
Na ₂ O	<0.05	<0.05	<0.05	0.38	0.30	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	
K ₂ O	0.17	2.06	0.81	1.39	1.03	0.16	0.29	0.38	0.49	0.23	0.33	0.23	
P ₂ O ₅	0.04	0.07	0.05	<0.05	<0.05	0.16	0.06	0.04	0.06	0.05	0.06	0.01	
п.п.п.	0.86	0.80	0.87	11.60	14.00	11.96	13.69	15.93	13.64	4.85	12.95	10.15	
Сумма	100.00	99.95	100.01	100.41	100.50	100.02	99.97	99.97	100.03	100.04	99.95	99.98	
Литохимические модули													
(Fe+Mn)/Ti	134	14	29	39	69	769	485	317	555	449	359	735	
(Al+Ti) · 100	4.31	12.36	5.11	7.33	5.09	3.45	3.83	3.94	3.35	1.19	7.39	2.32	
(Fe+Mn) · 100	5.04	5.23	5.48	6.75	7.80	48.04	42.47	43.57	41.65	16.84	53.80	36.74	
Al/(Al+Fe+Mn)	0.46	0.70	0.47	0.51	0.39	0.07	0.08	0.08	0.07	0.06	0.12	0.06	
Mn/Fe	0.05	0.08	0.36	0.82	0.84	0.78	1.39	2.76	3.65	2.01	0.81	0.89	
Mn/(Mn+Si)	0.00	0.00	0.01	0.03	0.03	0.24	0.39	0.53	0.33	0.08	0.33	0.18	
Si/Al	36.08	11.65	30.29	15.21	20.75	19.42	10.52	7.50	20.18	108.80	6.68	34.39	
Изотопный состав карбонатов, ‰													
¹³ C (PDB)	—	—	—	—	—	—11.0	—11.2	—11.9	—12.6	—	—11.1	—11.9	
$\delta^{18}\text{O}$ (SMOW)	—	—	—	—	—	22.6	21.9	23.4	24.6	—	21.7	22.7	

Таблица 4. Окончание

Компонент	Разновидности пород												
	Железо-марганцевые кварц-карбонатные					Марганцевые кварц-родохрозит-силикатные							
	4300/9	4300/40	4300/41	4300/42	4300/51	4300/106	4300/12	4300/14	4300/17	4300/18	4300/19	4300/30	
	Химический состав пород, масс. %												
SiO ₂	32.34	33.67	29.93	9.69	79.35	14.38	19.93	22.41	20.87	17.14	37.00	30.74	
TiO ₂	0.05	0.10	0.10	0.09	0.05	0.08	0.05	0.03	0.04	0.05	0.03	0.06	
Al ₂ O ₃	1.42	2.22	1.69	2.20	1.66	1.85	1.07	0.69	0.84	1.08	0.62	1.17	
Fe ₂ O ₃ ^{общ}	8.52	16.01	9.31	17.08	12.75	3.91	2.12	2.12	1.19	1.58	1.09	1.49	
MnO ^{общ}	19.22	17.92	24.20	29.36	0.66	45.06	55.76	56.79	63.97	57.68	49.45	51.15	
MgO	6.22	4.04	5.29	6.56	0.86	7.53	5.14	3.32	4.08	5.57	3.29	4.93	
CaO	19.51	12.10	16.05	13.36	0.93	9.55	5.11	3.84	2.08	4.63	1.40	2.31	
Na ₂ O	<0.05	<0.05	<0.05	0.10	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	
K ₂ O	0.17	0.49	0.21	0.70	0.03	0.70	0.08	0.15	0.05	0.16	0.11	0.15	
P ₂ O ₅	0.04	0.05	0.03	0.04	0.03	0.05	0.03	0.02	0.04	0.03	0.03	0.06	
п.п.п.	12.47	13.43	13.15	20.85	3.63	16.87	10.73	10.67	6.88	12.04	6.99	7.97	
Сумма	99.95	100.03	99.97	100.03	99.96	99.98	100.03	100.05	100.03	99.96	100.01	100.04	
	Литохимические модули												
(Fe+Mn)/Ti	604	362	366	557	270	684	1299	2204	1832	1331	1894	985	
(Al+Ti) · 100	2.85	4.48	3.44	4.43	3.32	3.73	2.16	1.39	1.70	2.18	1.25	2.37	
(Fe+Mn) · 100	37.72	45.25	45.72	62.70	16.87	68.35	81.19	82.64	91.59	83.21	71.01	73.90	
Al/(Al+Fe+Mn)	0.07	0.09	0.07	0.06	0.16	0.05	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03	
Mn/Fe	2.54	1.26	2.93	1.94	0.06	12.99	29.64	30.18	60.57	41.13	51.12	38.68	
Mn/(Mn+Si)	0.33	0.31	0.41	0.72	0.01	0.73	0.70	0.68	0.72	0.74	0.53	0.58	
Si/Al	19.36	12.89	15.05	3.74	40.63	6.61	15.83	27.61	21.12	13.49	50.73	22.33	
	Изотопный состав карбонатов, ‰												
¹³ C (PDB)	-12.0	-10.4	-11.1	-13.0	-7.8	-14.5	-14.2	-13.8	-16.2	-15.8	-13.1	-16.4	
δ ¹⁸ O (SMOW)	23.2	22.9	23.2	23.9	20.3	22.5	23.5	24.8	23.3	24.6	23.2	24.4	

Примечание. Анализы химического состава пород выполнены в центральной химической лаборатории ВСЕГЕИ рентгеноспектральным флюоресцентным методом на спектрометре ARL-9800 (Швейцария). аналитик Б.А. Цимощенко. Изучение изотопного состава углерода и кислорода карбонатов проведено масс-спектрометрическим методом в лаборатории геохимии изотопов и геохронологии ГИН РАН. При расчетах литохимических модулей содержания компонентов в масс. % были переведены в атомные количества. Прочерк — нет данных.

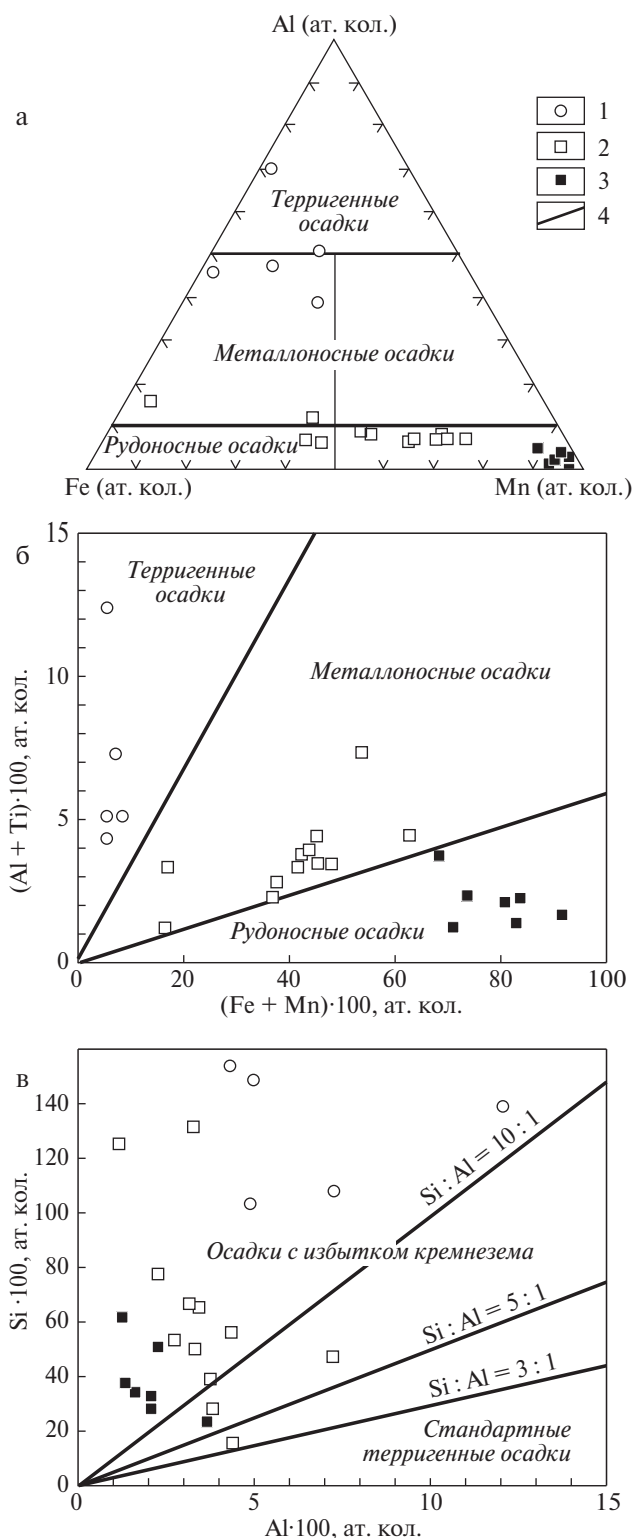


Рис. 8. Соотношение индикаторных петрогенных элементов в породах Надзьяхинского рудопроявления. 1–3 — породы: 1 — вмещающие кремнистые и глинисто-карбонатно-кремнистые сланцы, 2 — железо-марганцевые кварц-карбонатные, 3 — марганцевые кварц-родохрозит-силикатные; 4 — границы полей (на рис. 8а и 8б — по Е. В. Зайковой [1991], на рис. 8в — по Y.-H. Li, J. E. Schoonmaker [2003]).

По соотношению индикаторных элементов (Al, Ti, Fe и Mn) составы кварц-карбонатных пород попадают в область границы между металлоносными и рудоносными осадками (см. рис. 8а). Среднее значение $Al_M = 0.09$ соответствует рудоносным осадкам. Но суммарное количество Al+Ti в кварц-карбонатных породах немного выше уровня рудоносных осадков и соответствует металлоносным осадкам (см. рис. 8б). Составы кварц-родохрозит-силикатных пород по величинам всех литохимических модулей сопоставимы с рудоносными отложениями. Содержания железа в изученных породах имеют статистически значимую положительную корреляцию с концентрациями алюминия. Значение коэффициентов корреляции r_{Al-Fe} для кварц-карбонатных пород ($n = 12$) — 0.71, а для кварц-родохрозит-силикатных ($n = 7$) — 0.83. Следовательно, некоторая часть железа накапливалась в осадке в составе обломочного и/или аутигенного алюмосиликатного (глинистого) материала, тогда как другая — скорее всего, в форме оксидов и гидроксидов. Вероятно, по этой причине связь между содержаниями железа и алюминия оказалась не слишком строгой. Концентрации алюминия в породах положительно коррелируются с содержаниями титана, что в целом типично для обломочной составляющей металлоносных осадков. Величины r_{Al-Fe} — 0.80 и 0.98 для кварц-карбонатных и кварц-родохрозит-силикатных пород, соответственно. Средние содержания алюминия в кварц-карбонатных породах — 1.82, в кварц-родохрозит-силикатных — 1.05 масс. % Al_2O_3 . Для титана эти же показатели — 0.07 и 0.05 масс. % TiO_2 .

Отношение Si/Al в кварц-карбонатных породах варьирует от 3.74 до 108.80 (в среднем 24.93), а в кварц-родохрозит-силикатных — от 6.61 до 50.73 (в среднем 22.53) (см. рис. 8в). Эти величины существенно превышают соответствующий показатель для "нормальных" осадков (не выше 3:1 [Li, Schoonmaker, 2003]). Таким образом, кремнезем поступал в область седиментации не только в составе обломочного терригенного материала, но также и из дополнительных источников — биогенного вещества и/или гидротермальных растворов. Поскольку рудовмещающие толщи интерпретируются как глубоководные отложения, оба варианта нельзя исключить, однако с учетом регионального распространения кремнистых толщ вклад биогенной компоненты в представляется более вероятным.

Характерной особенностью кварц-карбонатных и кварц-родохрозит-силикатных пород явля-

ются высокие концентрации в них магния (в среднем 4.59 и 4.84 масс. % MgO, соответственно), которые почти в 2 раза превышают средние концентрации этого элемента во вмещающих сланцах (2.08 масс. % MgO) и в “стандартных” терригенных осадках (2.50 масс. % MgO, по [Li, Schoonmaker, 2003]). Поскольку главным носителем магния в кварц-карбонатных породах являются карбонаты ряда доломит–кутнагорит, концентрации магния вполне закономерно коррелируются с содержаниями кальция и марганца ($r_{\text{Mg-Ca}} = 0.91$, $r_{\text{Mg-Mn}} = 0.71$). В кварц-родохрозит-силикатных породах магний накапливается не только в составе карбонатов, но и в силикатах. Поэтому содержание магния в этих породах пропорционально содержаниям кальция, а также алюминия, железа и титана ($r_{\text{Mg-Ca}} = 0.87$, $r_{\text{Mg-Al}} = 0.98$, $r_{\text{Mg-Fe}} = 0.78$, $r_{\text{Mg-Ti}} = 0.96$). Среднее содержание кальция в кварц-карбонатных породах почти в 4 раза выше, чем в кварц-родохрозит-силикатных (12.32 и 4.13 масс. % CaO, соответственно), что вполне закономерно, учитывая особенности распределения в этих породах карбонатов и их химический состав.

Таким образом, главные различия в химическом составе кварц-карбонатных и кварц-родохрозит-силикатных пород состоят в том, что для первых типичны более высокие концентрации железа и кальция, а для последних — марганца. При этом содержания кремния, алюминия, титана, магния, а также летучих компонентов (П.п.п.) в обеих разновидностях металлоносных пород сопоставимы. Эти особенности хорошо согласуются с их минеральным составом (рис. 9). Так, на треугольной диаграмме Ca–Si–Mn точки кварц-карбонатных пород лежат вдоль линии кварц–кутнагорит, а кварц-родохрозит-силикатных в основном находятся вдоль линии, соединяющей кварц, силикаты марганца и родохрозит. На Ca–Fe–Mn и Ca–Mg–Mn диаграммах точки кварц-карбонатных пород расположены в центральном поле, а кварц-родохрозит-силикатных — рядом с Mn–вершиной.

Изотопный состав $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в карбонатах

Карбонаты изученных пород характеризуются вариациями изотопного состава, которые для $\delta^{13}\text{C}$ (‰, PDB) составляют от –16.4 до –7.8, а для $\delta^{18}\text{O}$ (‰, SMOW) — от 20.3 до 24.8 (см. табл. 4, рис. 10а).

По сравнению с карбонатами “нормальных” осадочных пород, изученные минералы обладают более легким изотопным составом угле-

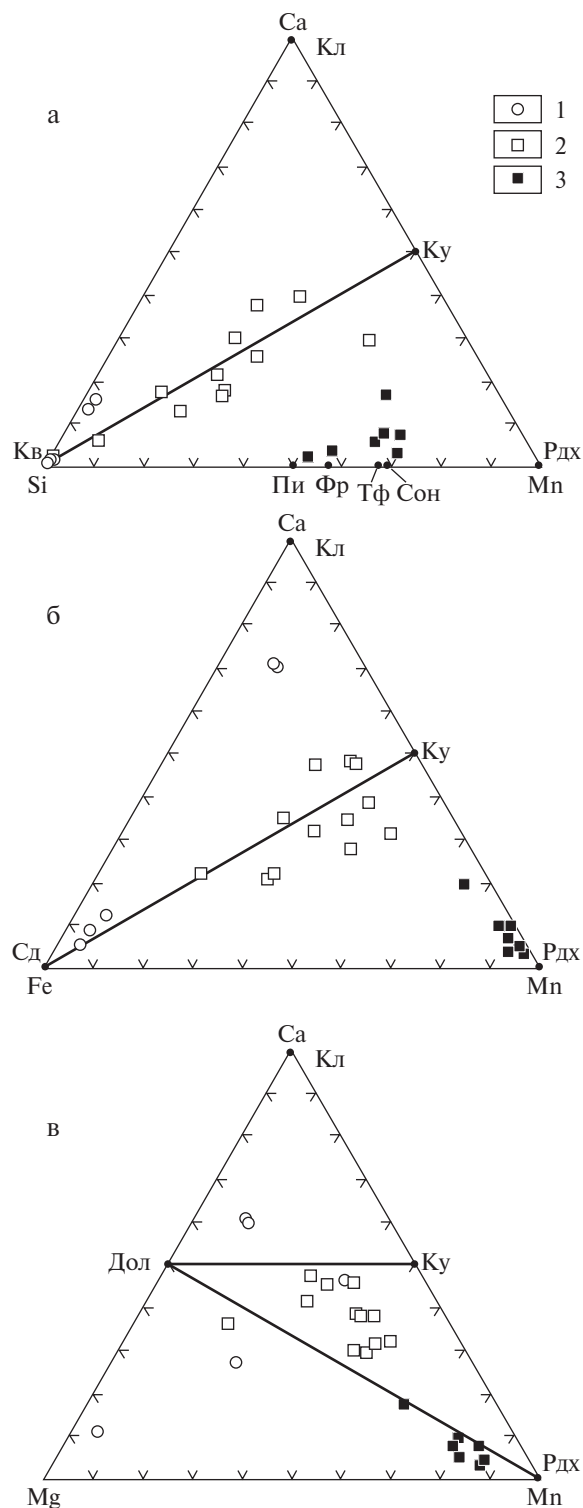


Рис. 9. Соотношение Ca, Si, Mn, Fe и Mg в породах и минералах Надэйяхинского рудопоявления. 1–3 — породы: 1 — вмещающие кремнистые и глинисто-карбонатно-кремнистые сланцы, 2 — железо-марганцевые кварц-карбонатные, 3 — марганцевые кварц-родохрозит-силикатные. Минералы: Кв — кварц, Кл — кальцит, Ку — кутнагорит, Рдх — родохрозит, Пи — пироксмангит, Фр — фриделит, Тф — тефроит, Сон — сонолит, Сд — сидерит, Дол — доломит.

рода. Такие низкие значения $\delta^{13}\text{C}$ характерны для аутигенных карбонатов, образованных при активном участии углекислоты, выделяемой при микробном разложении органического вещества в толще осадка на стадии диагенеза или позднее, в процессах катагенеза [Кулешов, 2001а; Леин, 2004; Hoefs, 2009]. Примеры по-

добных карбонатов многочисленны, в том числе и в составе марганцевых руд осадочного и гидротермально-осадочного генезиса (см. рис. 10б). Для них характерны отрицательные значения $\delta^{13}\text{C}$ (в основном от -8 до -30‰), что свидетельствует об их диагенетическом или катагенетическом происхождении [Кулешов, 2013].

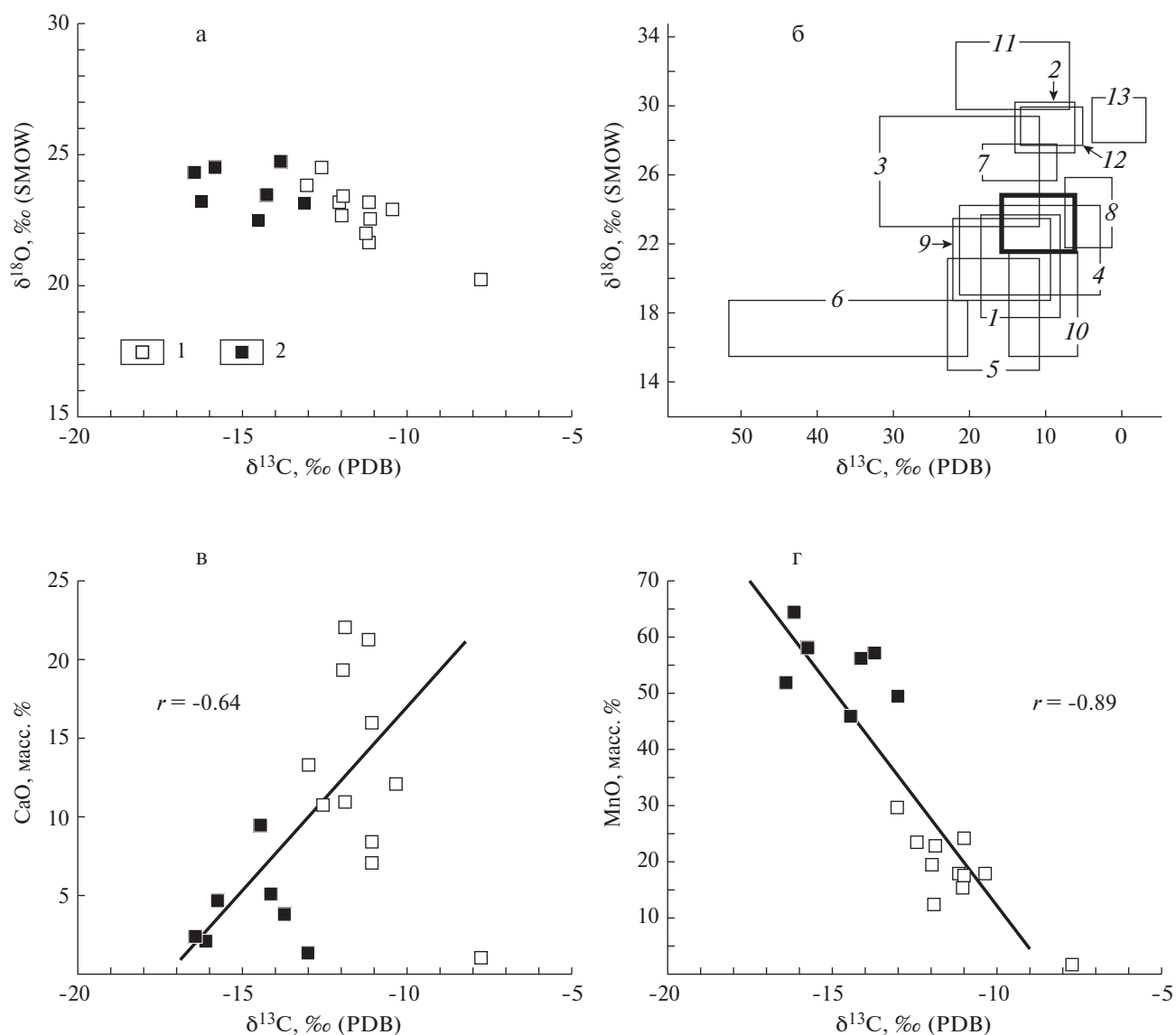


Рис. 10. Изотопный состав углерода и кислорода в карбонатах Надэяхинского рудопоявления (а), марганцевых отложениях осадочного и гидротермально-осадочного генезиса (б) и зависимость изотопного состава углерода в изученных карбонатах от содержания в породах кальция (в) и марганца (г).

1, 2 — породы Надэяхинского рудопоявления: 1 — железо-марганцевые кварц-карбонатные, 2 — марганцевые кварц-родохрозит-силикатные. r — коэффициент корреляции. На рис. 10 б цифрами отмечены поля изотопного состава углерода и кислорода карбонатов следующих месторождений: 1 — Парнокское, Полярный Урал, Россия, 2 — Никопольское, Украина, 3 — Чиатурское, Грузия, 4 — Усинское, Кузнецкий Алатау, Россия, 5 — Кызыл-Таш, Биккуловское, Кусимовское, Южный Урал, Россия, 6 — Южно-Файзулинское, Южный Урал, Россия, 7 — Моланго, Мексика, 8 — района Пенганга, Индия, 9 — Таожианг, Китай, 10 — месторождения Восточных Карпат, Румыния, 11 — Уркут, Венгрия; 12 — марганцевоносные осадки Готландской впадины, Балтийское море; 13 — “нормальные” осадочные карбонаты. Источники информации: 1 — настоящая статья [Брусницын и др., 2017]; 2–6 — [Кулешов, Брусницын, 2005]; 7 — [Okita et al., 1988]; 8 — [Gutzmer, Beukes, 1998]; 9 — [Fan Delian et al., 1992]; 10 — [Munteanu et al., 2004]; 11 — [Polgari, 1993]; 12 — [Huckriede, Meischner, 1996].

Характерной чертой Надэяхинского рудопроявления является положительная корреляция величин $\delta^{13}\text{C}$ с содержаниями кальция в карбонатах и отрицательная — с содержаниями в них марганца (см. рис. 10в, 10г). Подобная закономерность установлена и на многих других месторождениях марганца [Кулешов, 2013]. Она свидетельствует о том, что необходимая для образования марганцевых карбонатов углекислота поступала в осадок, как минимум из двух независимых источников. Основная часть углекислоты генерировалась при микробном разложении захороненного в осадке ОВ, поставляющего преимущественно легкий изотоп ^{12}C . Другая (меньшая) часть углерода, обогащенного тяжелым изотопом ^{13}C , попадала в осадок в составе хемогенного и/или биогенного (карбонатные раковины бентосных организмов или планктона) кальцита на стадии седиментации. Поскольку содержание кальция в кварц-карбонатных породах существенно выше, а марганца ниже, по сравнению с кварц-родохрозит-силикатными породами, изотопный состав углерода в первых закономерно более тяжелый, чем в последних.

Значения $\delta^{18}\text{O}$ в карбонатах из пород Надэяхинского рудопроявления ниже, чем в диagenетических карбонатах, но довольно типичны для минералов метаморфического (или метасоматического) происхождения [Кулешов, 2001б; Hoefs, 2009]. Скорее всего, изотопный состав кислорода в изученных карбонатах сформировался в ходе обменных реакций при захоронении и метаморфизме металлоносных отложений. Это предположение хорошо согласуется с результатами минералогических исследований: признаки метаморфических преобразований отчетливо проявлены как в минеральном составе, так и в структурно-текстурных особенностях изученных пород. Относительно небольшой разброс величин $\delta^{18}\text{O}$ позволяет предполагать, что карбонаты Надэяхинского рудопроявления кристаллизовались в относительно узком температурном интервале при участии флюидов с определенным изотопным составом кислорода.

ОБСУЖДЕНИЕ И ГЕНЕТИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ

Геологическая обстановка и механизм накопления металлоносных осадков

Условия залегания, строение и состав пород Надэяхинского рудопроявления типичны для слабометаморфизованных металлоносных отложений. Рудопроявление приурочено

к осадочным комплексам. Вмещающие породы представлены преимущественно кремнистыми и глинисто-карбонатно-кремнистыми сланцами, среди которых развиты углеродистые разновидности. Присутствие тонкодисперсного ОВ характерно и для металлоносных пород. Железо-марганцевые и марганцевые породы формируют небольшое пластообразное тело, согласно залегающее в сланцах. Как вмещающие, так и собственно металлоносные породы сохраняют характерные для осадочных образований структуры (микрозернистые) и текстуры (тонкоритмично-слоистые, линзовидно-полосчатые и т.п.). Развитие пльчатости, сланцеватости, текстур будинажа связано с механическими деформациями осадочных толщ. Пространственно-возрастные взаимоотношения минералов (в т.ч. явные признаки реакционного замещения одних минералов другими) хорошо объясняются постседиментационными преобразованиями отложений в ходе захоронения и регионального метаморфизма. Причем, согласно петрографическим наблюдениям, реакции минералообразования протекали за счет локального перераспределения химических элементов между смежными слоями исходных осадков и не требовали дополнительного привноса вещества из внешних (удаленных) источников. На участке рудопроявления не обнаружены признаки наложенных гидротермально-метасоматических процессов, сопровождавшихся перемещением больших масс вещества в крупных блоках осадочных толщ. Поэтому высказанное на ранних этапах исследований предположение об эпигенетическом по отношению к вмещающим породам генезисе железо-марганцевой минерализации Надэяхинского рудопроявления [Старикова, Журавлев, 2013] в дальнейшем не нашло подтверждения.

Железо- и марганценовые отложения являются составной частью осадочного разреза. Они формировались синхронно с фоновыми терригенно-карбонатно-кремнистыми осадками, в одинаковых с ними условиях. Согласно существующим реконструкциям, накопление пород громашорской и силовыхихинской свит происходило в глубоководной обстановке, при спокойном гидродинамическом режиме, на удалении от источников грубообломочного материала (континента, крупных островов и т.п.) [Беляев, 1994; Микляев, Беляев, 1994; Юшкин и др., 2007; Старикова, 2014]. Об этом свидетельствуют существенно кремнистый состав отложений, микрозернистые структуры и тонкослоистые текстуры пород, наличие в них реликтов

планктона (радиолярий, конодонтов). Присутствие в породах углеродистого органического вещества свидетельствует о периодическом возникновении в придонных водах аноксидных (стагнированных) обстановок. Локализация Надэяхинского рудопоявления ниже уровня фаменской марганценовой формации указывает на существование на Пай-Хое, как минимум, еще одного возрастного интервала накопления марганца.

В область седиментации железа и марганца могли поступать из разных источников: приноситься гидротермальными растворами (любой природы) или речным стоком, выщелачиваться из более древних морских осадков в ходе диагенеза или гальмиролиза и т.п. Результаты изучения Надэяхинского рудопоявления не позволяют отдать однозначное предпочтение какому-либо одному из них. Для рудопоявлений фаменской марганценовой формации Пай-Хоя традиционно предполагается гидротермальная поставка металлов [Юдович и др., 1981; Микляев, Беляев, 1994; Юшкин и др., 2007; Старикова, 2014]. Главным аргументом в пользу этого является присутствие в основании формации мощного и протяженного горизонта красноцветных яшм. По мнению широкого круга специалистов, появление в осадочных и вулканогенно-осадочных разрезах пластов яшм служит индикатором поступления в морской бассейн гидротермальных растворов [Хворова, 1968; Зайкова, 1991; Литогеодинимика ..., 1998; Юдович, Кетрис, 2010]. Кроме того, отмечается, что породы фаменской марганценовой формации обогащены характерными для рудоносных гидротерм элементами: As, Co, Cu, Ni, Pb и Zn [Юдович и др., 1984]. На возможность гидротермально-осадочного сценария также указывает существование на Пай-Хое пластовых интрузий габбро-долеритов хенгурского комплекса (D_3), близких по возрасту марганценовым осадкам. Как известно, процессы тектоно-магматической активизации нередко сопровождаются развитием гидротермальных систем, продуцирующих разнообразное оруденение, в том числе и марганцевое.

Не оспаривая принципиальную возможность гидротермально-осадочного генезиса марганценовых отложений Пай-Хоя, тем не менее отметим, что на Надэяхинском рудопоявлении нет явных признаков поступления марганца и железа в составе гидротермальных растворов. В связи с этим возникает необходимость рассмотреть альтернативные источники металлов.

Накопление железа и марганца на границе вода—осадок может происходить в результате перераспределения металлов при диагенезе отложений, содержащих органическое вещество. Механизм этих процессов хорошо изучен [Страхов и др., 1968; Cserar et al., 1972; Рой, 1986; Konhauser, 2007]. Разложение ОВ создает в поровых водах восстановительную среду, что способствует растворению содержащихся в осадках оксидных форм железа и марганца: $(\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{MnO}_2)_{\text{тв}} + \text{C}_{\text{орг}} \rightarrow (\text{Fe}^{2+}/\text{Mn}^{2+})_{\text{р-р}} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Ионы Fe^{2+} и Mn^{2+} диффундируют к поверхности осадка, где попадают в обогащенную кислородом придонную воду и, окисляясь, переходят в твердую фазу: $(\text{Fe}^{2+}/\text{Mn}^{2+})_{\text{р-р}} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{MnO}_2)_{\text{тв}}$. Новообразованные оксиды железа и марганца накапливаются на поверхности дна и обогащают придонную взвесь, которая разносится по акватории и постепенно аккумулируется в депрессиях дна с более спокойным гидродинамическим режимом. Для этого процесса было предложено название “эффект метлы” (broomeffect) [Sunby, 1977; Frakes, Bolton, 1984, 1992].

Железо-марганцевые скопления диагенетического происхождения установлены в различных частях современного океана, в том числе и там, где не фиксируется гидротермальная деятельность: в Балтийском, Белом и Баренцевом морях [Huckriede, Meischner, 1996; Розанов, Волков, 2009; Емельянов, 2011]. Ресурсов железа и марганца, мобилизуемых в процессах диагенеза “нормальных” (с рядовыми концентрациями железа и марганца) осадков, здесь вполне достаточно для формирования металлоносных отложений. По нашему мнению, седиментогенно-диагенетическая модель вполне применима к изученным металлоносным отложениям. Ранее аналогичное предположение было высказано нами для железо-марганцевых метаосадков Собской площади Полярного Урала, которые очень близки по возрасту и геологической обстановке к Надэяхинскому проявлению [Брусницын и др., 2017].

Независимо от того, каковы были источники металлов, их концентрирование и формирование пласта железо- и марганценовых осадков происходило в пределах относительно замкнутой впадины-ловушки, где периодически возникал режим стагнации придонных вод. В субаэробных обстановках марганец является более подвижным элементом, чем железо [Гаррелс, Крайст, 1968; Рой, 1986; Maynard, 2003]. Это приводит к разделению металлов при форми-

ровании осадка, которому также способствует многократное повторение процессов растворения и осаждения. Вовлечение уже обогащенных железом и марганцем отложений в очередной седиментационно-диагенетический цикл должно приводить к возрастанию отношения Mn/Fe в верхнем слое осадков. Тем не менее, степень дифференциации металлов в диагенетически измененных осадках может быть разной даже на ограниченной территории.

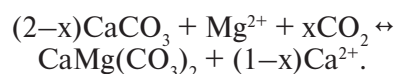
Относительно небольшие размеры пласта металлоносных отложений Надэяхинского рудопроявления и широкие вариации отношения Mn/Fe в слагающих его породах согласуются с отмеченными закономерностями. В этом контексте скачкообразное возрастание отношения Mn/Fe при переходе от кварц-карбонатных пород к кварц-родохрозит-силикатным следует рассматривать как результат “двойной перегонки” с последовательно нарастающим разделением марганца и железа. Иными словами, фоновые глинисто-карбонатно-кремнистые осадки (протосланцы) служили источником железа и марганца для образования металлоносных отложений, слагающих основной объем рудного пласта (протолита кварц-карбонатных пород). Эти металлоносные отложения “первого цикла”, в свою очередь, явились поставщиками марганца при накоплении более высоко обогащенных этим элементом отложений “второго цикла” (протолита кварц-родохрозит-силикатных пород). Полнота реализации процессов регулировалась, по-видимому, соотношением скоростей протекания диагенетических реакций и накопления “фоновых” осадков. Этим объясняется локальное развитие наиболее высокодифференцированных в отношении железа и марганца разновидностей металлоносных отложений (кварц-родохрозит-силикатных).

Постседиментационные преобразования металлоносных отложений

В первоначальных осадках железо и марганец накапливались преимущественно в форме оксидов и гидроксидов Mn^{3+} , Mn^{4+} и Fe^{3+} , как это происходит место в современных акваториях. Концентрация углекислоты в морской воде низкая, поэтому прямого осаждения карбонатов марганца и железа не происходит даже в анаэробных условиях [Calvert, Pedersen, 1996]. Периодические изменения окислительно-восстановительных условий в придонных водах (возникновение и прекращение режима стагнации) приводили

к формированию часто встречающейся парагенетической ассоциации железо- и марганцевых осадков с углеродистыми отложениями (“черными сланцами”). Захоронение реакционноспособного ОВ обеспечивало восстановительную обстановку минералообразования, благоприятную для кристаллизации разнообразных по составу карбонатов и силикатов, на последующих стадиях литогенеза. Морфологические особенности изученных карбонатов свидетельствует об их постседиментационном происхождении, а облегченный изотопный состав углерода — о том, что главным источником углекислоты, необходимой для образования карбонатов, было содержащееся в осадке органическое вещество. Специфика Надейяхинского рудопроявления состоит в том, что в сланцах и железо-марганцевых породах широко развит доломит, а высокие содержания магния устанавливаются также и в других минералах. Согласно минералогическим наблюдениям, основная масса доломита кристаллизуется раньше, железо-марганцевых карбонатов: кутнагорит (реже — родохрозит) нарастает на доломит или замещает его. В обоих случаях формируются зональные зерна, внутренние зоны которых обогащены магнием, а внешняя кайма — марганцем и, нередко, железом. По составу кайма обычно соответствует железистому кутнагориту, который находится в тесном сростании с родохрозитом и/или карбонатами переменного железо-марганцевого состава. В последних, в свою очередь, также проявляется зональность: в направлении от центра кристаллов к их краям происходит возрастание концентрации железа. В сочетании с геологическими данными отмеченные факты позволяют реконструировать механизмы образования карбонатных минералов.

Как известно, доломит часто образуется в толще карбонатных пород в результате замещения кальцита, согласно реакции:



Смещению равновесия в правую часть уравнения способствуют: возрастание отношения Mg^{2+}/Ca^{2+} , концентрации углекислоты в растворе (уменьшение отношения Ca^{2+}/CO_2) и рост температуры [Machel, Mountjoy, 1986]. Такие условия реализуются в различных геологических обстановках [Лидер, 1986; Warren, 2000]. В частности, доломитизация нередко происходит при захоронении на глубины от первых сотен до первых тысяч метров слоистых осадочных толщ, в которых чередуются обогащенные ОВ глини-

стые, известковистые и кремнистые отложения. Деструкция органического вещества приводит к возрастанию концентрации углекислоты в поровых растворах, в то время как трансформация монтмориллонита в иллит способствует высвобождению и переходу в раствор магния и железа. При гравитационном уплотнении осадков происходит отжим растворов из глин в менее пластичные прослои, сложенные карбонатами кальция, что приводит к их доломитизации. Доломит подобного генезиса присутствует, например, в слабо измененных осадках Калифорнийского и Мексиканского заливов [Warren, 2000].

Аналогичные процессы, вероятно, происходили при формировании пород Надэйяхинского рудопроявления. Об этом свидетельствует ряд фактов: проявление приурочено к глубоко-водным отложениям пассивной континентальной окраины; вмещающая толща однородна по строению, без признаков перерывов в осадконакоплении или резкой смены условий седиментации; вмещающие породы микрозернистые ритмично-полосчатые, глинисто-карбонатно-кремнистые, содержащие тонкодисперсное органическое вещество. В подобной геологической ситуации нет оснований связывать образование доломита со значительным воздействием на осадочную толщу каких-либо внешних факторов. В частности, с поступлением в осадки пресных грунтовых вод с континента и их смешиванием с поровыми солоноватыми растворами, как это предполагается для карбонатных отложений шельфа [Лидер, 1986; Force et al., 1986; Warren, 2000]. Очевидно, что формирование Надэйяхинского рудопроявления в диа- и/или катагенетические реакции вовлекалось местное вещество, образующее глинисто-карбонатно-кремнистые и металлоносные отложения. Главным фактором, лимитирующим кристаллизацию доломита, являлась концентрация магния в поровом растворе, источником которого послужили смектиты исходных отложений. В составе осадочной толщи, вероятно, содержался необходимый резерв глинистого вещества, а условия его трансформации были благоприятны для перехода Fe—Mg—Al-силикатов в K—Al-слюды и высвобождения в раствор магния и железа.

К началу доломитизации кальцита основная масса марганца и некоторая часть железа оставались в осадке, где присутствовали в оксидной форме. Оксидные марганцевые руды, локализованные в доломитах, известны в природе [Рой, 1986]. Среди них наиболее крупным и хорошо изученным является месторождение Имини

в Марокко [Force et al., 1986]. На следующих стадиях литогенеза оксиды марганца и железа замещались карбонатами, в то время как доломит частично замещался железистым кутнагоритом. При прочих равных условиях, образование карбонатов марганца происходит при более высоких значениях Eh и/или при относительно более низких концентрациях углекислоты в поровых растворах, по сравнению с необходимыми для осаждения карбонатов железа [Konhauser, 2007; Брусницын и др., 2017]. В связи с этим при захоронении углеродистых осадков, содержащих как марганец, так и железо, первыми кристаллизуются родохрозит или (при наличии кальция) кутнагорит, тогда как железо сохраняется в составе оксидов. При исчерпании доступного марганца и сохранении в породе ОВ, возникают условия, благоприятные для образования сидерита или анкерита. Присутствие в породах карбонатов железа свидетельствует о том, что процессы диа-и/или катагенеза протекали в относительно изолированной обстановке, без активного оттока углекислоты из системы. При соблюдении всех этих условий итоговый состав карбонатов контролировался локальными особенностями распределения в исходных отложениях кальция, магния, марганца и железа, а также интенсивностью более поздних процессов диффузионного обмена элементами в смежных участках породы.

Образование силикатов в металлоносных отложениях возможно уже на ранних стадиях литогенеза. Mn—Fe—Mg хлориты, Mg—Al слюды, стильпномелан и фриделит установлены в не испытывавших существенных метаморфических изменений рудах железа и марганца. Кристаллизация тефроита, сонолита, пироксмангита и спессартина также не требует чрезмерно высоких температур и давлений. Эти минералы устойчивы при *PT*-параметрах пренит-пумпеллиитовой фации метаморфизма, а возможно, и при более низких [Брусницын, 2013; Brusnitsyn et al., 2017]. Условия регионального метаморфизма пород Лемвинской зоны Пай-Хоя оцениваются как не превышающие низкотемпературной зоны зеленосланцевой фации: $T = 300\text{--}400^\circ\text{C}$, $P < 6$ бар [Старикова, 2011], поэтому присутствие в изученных породах силикатов вполне закономерно. Кристаллизации силикатов марганца при относительно низких температурах способствовали: восстановительный характер среды минералообразования и удаление из системы углекислоты — как из осадков, так и позднее, при тектонических деформациях пород. При сохранении в поровых растворах высоких концентраций углекислоты ассоциация

родохрозита с кварцем становится более устойчивой, по сравнению с силикатами. Чередование в породах Надэяхинского рудопроявления слоев кварц-родохрозитового состава и слоев, сложенных силикатами, свидетельствует о возникновении при метаморфизме металлоносных отложений градиента концентраций углекислоты в смежных участках пород, который, скорее всего, был обусловлен особенностями распределения ОВ в осадке. Механические дислокации, проявленные в толще пород, должны были способствовать кристаллизации силикатов марганца. Напомним, что именно для кварц-родохрозит-силикатных пород текстуры будинажа и складчатости наиболее типичны. Вместе с тем, локальное развитие тефроита, сонолита и пироксмангита показывает, что концентрация углекислоты в системе в целом оставалась довольно высокой. Более подробно условия образования силикатов марганца рассмотрены нами в специальных работах [Брусницын, 2013; Brusnitsyn et al., 2017].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты проведенных исследований следующие.

1. Железо-марганцевые и марганцевые породы Надэяхинского рудопроявления формируют небольшое по размерам пластообразное тело, согласно залегающее в толще углеродистых кремнистых и глинисто-карбонатно-кремнистых сланцев в нижней части громашорской свиты (D_3). Рудный пласт находится примерно в 180 м ниже уровня регионально развитой на Пай-Хое «фаменской марганценовой формации» (D_3). Открытие Надэяхинского рудопроявления указывает на присутствие в девонских осадках Пай-Хоя, как минимум, еще одного возрастного интервала накопления марганца.
2. Металлоносные породы обладают характерными для слабометаморфизованных осадочных отложений текстурами и структурами. Это микрозернистые ритмично-тонкополосчатые или линзовидно-слоистые образования. По составу среди них выделяются две разновидности: 1) железо-марганцевые кварц-карбонатные, сложенные кварцем, доломитом, кутнагоритом, родохрозитом, сидеритом и кальцитом; 2) марганцевые кварц-родохрозит-силикатные, состоящие из кварца, родохрозита, тефроита, сонолита и пироксмангита. Первые слагают основной объем рудной залежи, вторые образуют небольшую линзу, расположенную внутри тела железо-марганцевых пород.
3. Главными концентраторами марганца и железа в изученных породах являются карбонаты. Морфология карбонатных индивидов и агрегатов свидетельствует об их постседиментационном происхождении. По составу среди карбонатов выделяются три изоморфные серии: родохрозит—сидерит, родохрозит—кальцит и доломит—кутнагорит—анкерит. Специфической особенностью Надэяхинского рудопроявления является широкое развитие в железо-марганцевых породах и вмещающих сланцах доломита.
4. Средние содержания железа и марганца в кварц-карбонатных и кварц-родохрозит-силикатных породах составляют 13.31 и 1.93 масс. % $Fe_2O_3^{общ}$ и 17.26 и 54.27 масс. % $MnO^{общ}$, соответственно. По соотношению индикаторных элементов (Al, Ti, Fe и Mn) составы изученных пород сопоставимы с современными металлоносными и рудоносными осадками. Средние величины отношения Si/Al в кварц-карбонатных и кварц-родохрозит-силикатных породах почти в 7 раз превышают аналогичный показатель для «нормальных» осадков. Дополнительными источниками кремнезема могли быть биогенное вещество и/или гидротермальные растворы. С учетом регионального распространения кремнистых толщ, вклад биогенной компоненты представляется более вероятным. Характерной особенностью кварц-карбонатных и кварц-родохрозит-силикатных пород являются высокие концентрации в них магния (в среднем 4.59 и 4.84 масс. % MgO, соответственно).
5. Значения $\delta^{13}C$ (‰, PDB) в карбонатах составляют от –16.4 до –7.8. Эти величины соответствуют аутигенным карбонатам, образованным за счет углекислоты, выделяемой при микробиальном разложении органического вещества в толще осадка на стадии диа-и/или катагенеза. Значения $\delta^{18}O$ (‰, SMOW) от 20.3 до 24.8 типичны для карбонатов из метаморфизованных отложений.
6. Железо- и марганценовые отложения являются составной частью осадочного разреза, они формируются синхронно с фоновыми терригенно-карбонатно-кремнистыми осадками. Источником железа и марганца могли быть гидротермальные растворы или поровые

диагенетические воды. В случае с Надэяхинским рудопроявлением, нельзя отдать однозначное предпочтение какому-либо одному из них. Однако при отсутствии в районе явных признаков субмаринной гидротермальной деятельности, диагенетическая поставка железа и марганца представляется вполне вероятной. Накопление металлов происходило во впадине-ловушке, где периодически возникал режим стагнации придонных вод. Подобная обстановка способствовала формированию парагенетической ассоциации железо- и марганценосных осадков с углеродистыми отложениями и предопределила восстановительную обстановку постседиментационного минералообразования. На стадии диа- или катагенеза сначала происходила доломитизация содержащихся в исходных отложениях карбонатов кальция. Этот процесс осуществлялся благодаря мобилизации магния при трансформации присутствующих в осадочных породах глинистых минералов (за счет перехода монтмориллонита в иллит). Позднее, при замещении оксидов Mn^{3+} , Mn^{4+} и Fe^{3+} образовывались карбонаты железа и марганца. Кристаллизация силикатов марганца также начиналась на ранних стадиях литогенеза и завершалась при региональном метаморфизме металлоносных отложений.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-05-00227а) ППРАН № 48.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Беляев А. А. Литогенетические особенности палеозойских формаций Карской зоны Пай-Хоя // Геология и минерально-сырьевые ресурсы европейского Северо-Востока России // Тез. Всеросс. геол. конференции. Т. 1. Сыктывкар: ИГ КНЦ УрО РАН, 1994. С. 55–58.
- Брусницын А. И. Минералогия марганцевоносных метаосадков Южного Урала. СПб.: СПбГУ, ООО «ИПК КОСТА», 2013. 160 с.
- Брусницын А. И., Игнатова М. В. Надэяхинское-2 — новое проявление родонитовых пород на Пай-Хое // Металлогения древних и современных океанов — 2014. Двадцать лет на передовых рубежах геологии месторождений полезных ископаемых // Материалы научной молодежной школы (21–25 апреля 2014 г., Миасс) / Под ред. В. В. Масленникова, И. Ю. Мелекесцева. Миасс: ИМин УрО РАН, 2014. С. 83–87.
- Брусницын А. И., Кулешов В. Н., Перова Е. Н., Зайцев А. Н. Карбонатные железо-марганцевые метаосадки Собской площади Полярного Урала: условия залегания, состав, генезис // Литология и полез. ископаемые. 2017. № 3. 219–242.
- Войновский-Кригер К. Г. Два комплекса палеозоя на западном склоне Полярного Урала // Сов. геология. 1945. № 6. С. 27–44.
- Гаррелс Р. М., Крайст Ч. Л. Растворы, минералы, равновесия. М.: Мир, 1968. 368 с.
- Геология и полезные ископаемые России. Запад России и Урал. Том 1. Книга 2. Урал. СПб.: Изд-во ВСЕГЕИ, 2011. 583 с.
- Голдсмит Дж. Р. Фазовые взаимоотношения тригональных карбонатов // Карбонаты: минералогия и химия. М.: Мир, 1987. С. 69–104.
- Емельянов Е. М. Железо-марганцевый рудный процесс в Балтийском море // Литология и полез. ископаемые. 2011. № 3. С. 227–248.
- Зайкова Е. В. Кремнистые породы офиолитовых ассоциаций (на примере Мугуджар). М.: Наука, 1991, 134 с.
- Кулешов В. Н. Геохимия изотопов ($\delta^{13}C$ и $\delta^{18}O$) и происхождение карбонатных марганцевых руд. М.: Геоинформмарк, 2001а. 56 с.
- Кулешов В. Н. Эволюция изотопных углекислотноводных систем в литогенезе. Сообщение 1. Седиментогенез и диагенез // Литология и полез. ископаемые. 2001б. № 5. С. 491–508.
- Кулешов В. Н. Марганцевые породы и руды: геохимия изотопов, генезис, эволюция рудогенеза. М.: Научный мир, 2013. 506 с.
- Кулешов В. Н., Брусницын А. И. Изотопный состав ($\delta^{13}C$, $\delta^{18}O$) и происхождение карбонатов из марганцевых месторождений Южного Урала // Литология и полез. ископаемые. 2005. № 4. С. 416–429.
- Леин А. Ю. Аутигенное карбонатообразование в океане // Литология и полез. ископаемые. 2004. № 1. С. 3–35.
- Лидер М. Седиментология. Процессы и продукты. М.: Мир, 1986. 439 с.
- Литогеодинамика и минералогения / Под ред. А. Д. Щеглова. СПб.: ВСЕГЕИ, 1998. 480 с.
- Микляев А. С. Верхнедевонские отложения сланцевой зоны Пай-Хоя и перспективы их рудоносности // Геология девона Северо-Востока европейской части СССР // Тез. докл. совещания (2–4 апреля 1991 г., Сыктывкар) / Под ред. В. С. Цыганко и др. Сыктывкар: Ин-т геологии Коми НЦ РАН, 1991. С. 52–53.
- Микляев А. С., Беляев А. А. Верхнедевонские и нижнекаменноугольные отложения сланцевой зоны юго-восточного Пай-Хоя // Обоснование границ стратиграфических подразделений // Тр. Ин-та геологии КНЦ УрО РАН. Вып. 82. Сыктывкар, 1994. С. 27–34.
- Пучков В. Н. Батинальные комплексы пассивных окраин геосинклинальных областей. М.: Наука, 1979. 260 с.
- Рой С. Месторождения марганца. М.: Мир, 1986. 520 с.

- Розанов А. Г., Волков И. И. Донные осадки Кандалакшского залива Белого моря: марганцевый феномен // Геохимия. 2009. № 10. С. 1067–1085.
- Старикова Е. В. Минералогия родонитовых пород Сивояхинского проявления, Пай-Хой // Зап. РМО. 2011. № 5. С. 76–93.
- Старикова Е. В. Новое проявление силикатных марганцевых пород на Пай-Хое // Металлогения древних и современных океанов-2012: Гидротермальные поля и руды / Под ред. В. В. Зайкова, И. Ю. Мелекесцева. Миасс: ИМин УрО РАН, 2012. С. 90–93.
- Старикова Е. В. Фаменская марганцевоносная формация Пай-Хоя // Литосфера. 2014. № 1. С. 58–80.
- Старикова Е. В., Завилейский Д. И. Геологическая позиция и вещественный состав фаменских марганцевых руд Лемвинской зоны Пай-Хоя (на примере рудопроявлений Нижнесиловской группы) // Литология и полез. ископаемые. 2010. № 4. С. 383–400.
- Старикова Е. В., Журавлев А. В. Стратиграфическое положение и генезис марганцевых пород Надэйяхинского проявления, Пай-Хой // Осадочные бассейны, седиментационные и постседиментационные процессы в геологической истории // Материалы VII Всеросс. литолог. совещания. Т. III. Новосибирск, 2013. С. 144–148.
- Старикова Е. В., Кулешов В. Н. Изотопный состав ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$) и генезис карбонатов фаменской марганцевоносной формации Пай-Хоя // Литология и полез. ископаемые. 2016. № 3. С. 233–252.
- Страхов Н. М., Штеренберг Л. Е., Калинин В. В., Тихомирова Е. С. Геохимия осадочного марганцеворудного процесса. М.: Наука, 1968. 495 с.
- Хворова И. В. Кремненакопление в геосинклинальных областях прошлого // Осадкообразование и полезные ископаемые вулканических областей прошлого. Т. 1 / Под ред. И. В. Хворовой. М.: Наука, 1968. С. 9–136.
- Юдович Я. Э., Беляев А. А., Кетрис М. П. Геохимия, минералогия и рудогенез марганца в черносланцевых отложениях Пай-Хоя // Рудообразование на Тимане и Севере Урала // Тр. Ин-та геологии Коми филиала АН СССР. Вып. 34. Сыктывкар, 1981. С. 54–72.
- Юдович Я. Э., Беляев А. А., Кетрис М. П. Геохимия и рудогенез черносланцевых формаций Пай-Хоя. СПб.: Наука, 1997. 364 с.
- Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Геохимические и минералогические индикаторы вулканогенных продуктов в осадочных толщах. Екатеринбург: УрО РАН, 2010. 412 с.
- Юдович Я. Э., Кетрис М. П., Мерц А. В., Беляев А. А. Петрохимическая диагностика вулканогенных продуктов в черносланцевых отложениях Пай-Хоя // Геохимия. 1984. № 6. С. 868–882.
- Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Геохимия черных сланцев. Л.: Наука, 1988. 271 с.
- Юшкин Н. П., Кунц А. Ф., Тимонин Н. И. Минералогия Пай-Хоя. Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 2007. 291 с.
- Brusnitsyn A. I., Starikova E. V., Zhukov I. G. Mineralogy of low grade metamorphosed manganese sediments of the Urals: Petrological and geological applications // Ore Geol. Rev. 2017. V. 85. P. 140–152.
- Calvert S. E., Pedersen T. F. Sedimentary geochemistry of manganese: implications for the environment of formation of manganiferous black shale // Econ. Geol. 1996. V. 91. P. 36–47.
- Crerar D. A., Cormick R. K., Barnes H. X. Organic controls on sedimentary geochemistry of manganese // Acta Mineral. Petrogr. Univ. Szeged. 1972. V. 20. P. 217–226.
- Fan Delian, Liu Tiebing, Ye Jie The process of formation of manganese carbonate deposits hosted in black shale series // Econ. Geol. 1992. V. 87. P. 1419–1429.
- Frakes L., Bolton B. Origin of manganese giants: Sea level change and anoxic-oxic history // Geology. 1984. V. 12. P. 83–86.
- Frakes L., Bolton B. Effects of oceanic chemistry, sea level, and climate on the formation of primary sedimentary manganese ore deposits // Econ. Geol. 1992. V. 87. P. 1207–1217.
- Force E. R., Back W., Spiker E. C. A ground-water mixing model for the origin of the Iminu manganese deposits (Cretaceous) of Morocco // Econ. Geol. 1986. V. 81. P. 65–79.
- Gutzmer J., Beukes N. J. The manganese formation of the Neoproterozoic Penganga Group, India — revision of an enigma // Econ. Geol. 1998. V. 93. P. 1091–1102.
- Hoefs J. Stable isotope geochemistry. Berlin: Springer, 2009. 285 p.
- Huckriede H., Meischner D. Origin and environment of manganese-rich sediments within black-shale basins // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1996. V. 60. P. 1399–1413.
- Katsikopoulos D., Fernandez-Gonzalez A., Prieto M. Precipitation and mixing properties of the “disordered” $(\text{Mn,Ca})\text{CO}_3$ solid solution // Geochim. et Cosmochim. Acta. 2009. V. 73. P. 6147–6161.
- Konhauser K. Introduction to geomicrobiology. Blackwell Publishing, 2007. 425 p.
- Li Y.-H., Schoonmaker J. E. Chemical composition and mineralogy of marine sediments // Sediments, Diagenesis, and Sedimentary Rocks. Treatise on Geochemistry. V. 7 / Ed. F. T. Mackenzie. Oxford: Elsevier-Pergamon, 2003. P. 1–35.
- Machel H.-G., Mountjoy E. Chemistry and environments of dolomitization — a reappraisal // Earth-Sci. Rev. 1986. V. 23. P. 175–222.
- Maynard J. B. Manganiferous sediments, rocks and ores // Sediments, Diagenesis, and Sedimentary Rocks. Treatise on Geochemistry. V. 7 / Ed. F. T. Mackenzie. Oxford: Elsevier-Pergamon, 2003. P. 289–308.
- Munteanu M., Marincea S., Kasper H. U. et al. Black chert-hosted manganese deposits from the Bistritei Mountains, Eastern Carpathians (Romania): petrography, genesis and metamorphic evolution // Ore Geol. Rev. 2004. V. 24. P. 45–65.
- Okita P. M. Manganese carbonate mineralization in the Molango district, Mexico // Econ. Geol. 1992. V. 87. P. 1345–1366.
- Okita P. M., Maynard J. B., Spiker E. C., Force E. R. Isotopic evidence for organic matter oxidation by manganese

reduction in the formation of stratiform manganese carbonate ore // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 1988. V. 52. P. 2679–2685.

Polgari M. Model of formation of the carbonatic manganese ore of Urkut // *Publ. Lab. Geochem. Res. Hung. Acad. Sci. Budapest*. 1993. P. 109–128.

Sunby B. Mn-rich particulate matter in coastal marine environment // *Nature*. 1977. V. 27. № 5636. P. 417–419.

Warren J. Dolomite: occurrence, evolution and economically important associations // *Earth-Sci. Rev.* 2000. V. 52. P. 1–81.

THE NADEIYAKHA ORE OCCURRENCE (PAI-KHOI, RUSSIA): AN EXAMPLE OF FERROMANGANESE METASEDIMENTS IN CARBONACEOUS DOLOMITIC SHALES

A. I. Brusnitsyn^{1, *}, E. V. Starikova^{2, **}, M. V. Ignatova¹, V. N. Kuleshov^{3, ***}

¹ *St. Petersburg State University,
Universitetskaya nab. 7/9, St. Petersburg, 199034 Russia*

² *All-Russian Research Geological Institute named after A.P. Karpinsky (VSEGEI),
Sredny pr. 74, St. Petersburg, 199106 Russia*

³ *Geological Institute, Russian Academy of Sciences,
Pyzhevskii per. 7, Moscow, 119017 Russia*

**E-mail: brusspb@yandex.ru*

***E-mail: starspb@mail.ru*

****E-mail: vnkuleshov@mail.ru*

Received December 04, 2017

The paper presents the results of study of metalliferous (ferromanganese and manganese) rocks at the Nadeiyakha ore occurrence (Pai-Khoi) discovered in 2010. The metalliferous deposit represents a stratiform body lying conformably in the Upper Devonian carbonaceous siliceous and clayey–carbonate–siliceous shales. The ore bed occurs 180 m below the regional Famennian manganiferous rock association in Pai-Khoi. Discovery of the Nadeiyakha ore occurrence suggests the existence of an additional age interval of Mn accumulation within the Devonian sequence of this region. The studied metalliferous rocks display structures and textures typical of the metasedimentary rocks. In terms of composition, they are divided into two varieties: (i) ferromanganese (quartz–carbonate) rocks composed of quartz, dolomite, kutnahorite, rhodochrosite, siderite, and calcite; (ii) manganiferous (quartz–rhodochrosite–silicate) rocks composed of quartz, rhodochrosite, tephroite, sonolite, and pyroxmangite. The Nadeiyakha ore occurrence is marked by the abundance of dolomite in the ferromanganese rocks and host shales. In terms of the relationship of indicator elements (Al, Ti, Fe, and Mn), ferromanganese and manganese rocks are comparable with the recent metalliferous and ore-bearing sediments. The carbon isotope composition in carbonates ($\delta^{13}\text{C}$ from -16.4 to -7.8‰ PDB) corresponds to authigenic carbonates related to the involvement of carbon dioxide produced during the microbial decomposition of organic matter at the stage of dia- and/or catagenesis. Geological and petrographic observations show that the ferruginous and manganiferous sediments were deposited synchronously with the terrigenous–carbonate–siliceous sediments. Fe and Mn could be sourced from hydrothermal solutions or interstitial diagenetic waters. The latter version seems to be more probable. Metals were accumulated in a depression-trap characterized by a periodic stagnation of bottom waters. Such sedimentation setting promoted the formation of paragenetic association of ferruginous and manganiferous sediments with the carbonaceous sediments and fostered reductive conditions during the postsedimentary mineral formation. Calcium carbonates contained in the primary rocks were subjected to dolomitization during the dia- or catagenesis. This process was promoted by the mobilization of Mg released during the transformation of clay minerals owing to the montmorillonite–illite transition. Iron and manganese carbonates were formed during the later replacement of oxides of Mn^{3+} , Mn^{4+} , and Fe^{3+} . Crystallization of manganese silicates also started at early stages of lithogenesis and terminated during the regional metamorphism of metalliferous rocks.

Keywords: *manganese rocks, Pai-Khoi Ridge, metamorphism of metalliferous sediments.*

DOI: 10.31857/S0024-497X20192165–192