

МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ МИНЕРАЛОВ

ЯКОБСИТ КАК ИНДИКАТОР УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ МАРГАНЦЕВЫХ РУД МЕСТОРОЖДЕНИЯ УШКАТЫН-III (ЦЕНТРАЛЬНЫЙ КАЗАХСТАН)

© 2024 г. д. чл. А. И. Брусницын^{1,*}, Д. А. Владимирова¹, Е. Н. Перова¹,
д. чл. О. С. Верещагин¹, д. чл. И. Г. Жуков²

¹ Санкт-Петербургский государственный университет, кафедра минералогии
переулок Декабристов, 16, Санкт-Петербург, 199115 Россия

² Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН,
Миасс, Челябинская область, 456304 Россия

*e-mail: a.brusnitsin@spbu.ru

Поступила в редакцию: 08.06.2023 г.

После доработки: 25.10.2023 г.

Принята к публикации: 27.12.2023 г.

Якобсит является характерным второстепенным минералом марганцевых руд месторождения Ушкатын-III в Центральном Казахстане. В основной массе руд он встречается в ассоциации с гаусманнитом, тефроитом, сонолитом, фриделитом, пеннантитом, кальцитом и некоторыми другими минералами. Близкая ассоциация, но без гаусманнита, характерна и для якобсита из секущих руды прожилков. Химический состав якобсита варьирует от $Mn_{1.5}Fe_{1.5}O_4$ до $MnFe_2O_4$. В основной массе руд преобладает минерал с повышенным содержанием марганца (> 1 коэффициента в формуле (к.ф.)), в жилах — отвечающий стехиометрии якобсита ($Mn \sim 1$ к.ф.). Минеральный состав руд сформировался в процессе низкоградного метаморфизма металлоносных отложений гидротермально-осадочного генеза. Образование якобсита в метаморфизованных металлоносных отложениях происходит в восстановительных условиях. При увеличении фугитивности кислорода (окислительного потенциала) якобит вытесняется ассоциацией гаусманнита с гематитом. Кристаллизация якобсита в секущих гаусманнитовые руды прожилках осуществляется за счет поступления в них гидротермальных растворов, содержащих железо. Предполагается, что якобитовые прожилки служат минералогическими маркерами путей просачивания рудоносных гидротерм («подводящих каналов»), продуцирующих марганценозные залежи.

Ключевые слова: якобсит, марганцевые руды, метаморфизованные металлоносные отложения, месторождение Ушкатын-III

DOI: 10.31857/S0869605524010063, **EDN:** GTSISP

ВВЕДЕНИЕ

Якобсит $Mn^{2+}Fe^{3+}_2O_4$ — сложный оксид марганца и железа из группы шпинели. По сравнению с другими оксидами этих металлов, например гаусманнитом $Mn^{2+}Mn^{3+}O_4$, магнетитом $Fe^{2+}Fe^{3+}_2O_4$ и гематитом $Fe^{3+}_2O_3$, якобит является редким минералом. Он встречается в породах месторождений различного происхождения, но чаще всего присутствует в метаморфизованных марганцевых рудах осадочного или гидротермально-осадочного генезиса. Ярким примером объектов такого типа служит одно из

крупнейших на территории бывшего СССР месторождений марганца Ушкатын-III в Центральном Казахстане. Якобсит установлен в рудах этого месторождения уже его первыми исследователями. Однако в предыдущих публикациях рассматривались лишь ключевые диагностические характеристики якобсита, но практически не затрагивались вопросы его образования (Каюпова, 1974; Калинин, 1985; Брусницын и др., 2021a). Настоящая статья восполняет этот пробел. Проведенные нами исследования позволили уточнить специфику ассоциаций якобсита и его химического состава, а также значение этого минерала как индикатора условий формирования марганцевых руд.

КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Месторождение Ушкатын-III находится в 300 км юго-западнее г. Караганды, в 15 км к северо-востоку от поселка Жайрем. Оно было открыто в 1962 г., а разрабатывается с 1982 г. Месторождение комплексное: в различных частях пачки карбонатных пород присутствуют гидротермальные барит-свинцовые руды и слабометаморфизованные гидротермально-осадочные руды марганца и железа (Каюпова, 1974; Бузмаков и др., 1975; Рожнов, 1982; Калинин, 1985; Брусницын и др., 2021б).

Месторождение приурочено к толще терригенно-кремнисто-карбонатных пород верхнего девона — нижнего карбона. На участке месторождения с северо-востока на юго-запад происходит смена красноцветных песчаников и алевролитов рифовыми органогенно-водорослевыми известняками и продуктами их разрушения и далее — слоистыми органогенно-детритовыми известняками. В рифовых известняках локализовано гнездовидно-сетчатое барит-свинцовое (барит-галенитовое) оруденение, явно наложенное на вмещающие известняки. Органогенно-детритовые же известняки вмещают железные и марганцевые руды. Продуктивная пачка имеет хорошо выраженное циклическое строение с ритмичным чередованием пластов известняков и рудных залежей, сложенных одним или несколькими пластами железных и/или марганцевых руд. Причем если в строении залежей присутствуют и железные и марганцевые руды, то они практически всегда разобщены либо по разрезу, либо по простиранию. В разных сечениях продуктивной пачки в ее составе насчитывается от 5 до 14 рудных залежей. Мощность отдельных пластов марганцевых руд в пределах залежей составляет от 0.3 до 8 м (в среднем 2 м), железных — не превышает 1 м. Общая мощность рудоносной пачки варьирует от 50 до 200 м; пачка прослеживается на расстоянии более 2.5 км, а по падению — до глубины 800–1200 м.

Железные и марганцевые руды представляют собой мелкозернистые породы линзовидно-полосчатой и слоистой текстур. Железные руды сформированы гематитом, кальцитом, кварцем и небольшими количествами альбита, мусковита, барита, апатита, тилазита, пирита и галенита. Марганцевые руды по набору главных минералов делятся на два типа (названия даны по рудным минералам, представляющим интерес как источник марганца): гаусманнитовые и браунитовые (Каюпова, 1974; Брусницын и др., 2021a). Главными минералами гаусманнитовых руд являются гаусманнит, родохрозит, кальцит, тефроит, марганцевые члены группы гумита (сонолит и аллеганит) и фриделит, второстепенными — гематит, якобсит, кариопилит, клинохлор и пеннантит. Браунитовые руды сложены преимущественно браунитом и кальцитом, местами с кварцем и альбитом, а к типичным второстепенным минералам относятся гематит, кутногорит, родохрозит, парсеттенсит, каюповаит, фриделит, пеннантит, родонит, манганаксинит и калиевый полевой шпат.

Минеральный состав руд сформировался в ходе низкоградного метаморфизма ($T = 250 \pm 50$ °C, $P = 2 \pm 1$ кбар) металлоносных отложений, сложенных оксидами Fe^{3+} и Mn^{3+}/Mn^{4+} , карбонатным материалом «фоновых» осадков с примесью кремнистого, алюмосиликатного и органического вещества. Предполагается, что изначально железо и марганец накапливались в области разгрузки гидротермальных

растворов, просачивающихся в морской бассейн по зонам разломов. В придонной части бассейна в результате флуктуаций физико-химических параметров водной массы, вызванных периодическими колебаниями уровня моря и/или изменениями гидротермальной активности, происходила дифференциация металлов с последовательным осаждением сначала железа, затем марганца. Этот процесс регулярно прерывался, в результате чего образовывалась циклично построенная рудоносная пачка с чередованием рудных залежей и разделяющих их известняков. Исходные металлоносные отложения характеризовались неравномерным распределением Fe, Mn, Ca, Si, Al и других элементов, что во многом предопределило разнообразие минеральных ассоциаций руд. Ключевые различия в минеральном составе марганцевых руд были обусловлены неодинаковым содержанием в исходных осадках реакционноспособного органического вещества (ОВ). Браунитовые руды образуются в окислительных условиях за счет отложений, практически лишенных ОВ, а гаусманнитовые (с тефроитом и родохрозитом) — в восстановительной субанаэробной обстановке, создаваемой за счет деструкции захороненного в осадках ОВ. Ассоциации гаусманнитовых и браунитовых руд следует рассматривать соответственно как «восстановленные» и «окисленные» фации метаморфизованных марганцевых отложений (Брусницын и др. 2020, 2021а).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Материалы для исследований. Образцы руд были отобраны авторами в 2016–2019 гг. в нижних горизонтах южной части карьера Ушкатын-III, максимально полно вскрывающих продуктивную пачку. Часть образцов отобрана на рудных складах АО «Жайремский ГОК». Всего изучено более 30 образцов марганцевых руд, содержащих якобит, лучшие из которых были найдены И.Г. Жуковым в августе 2019 г.

Минералогическое изучение образцов. Использован комплекс традиционных методов исследования вещества: оптическая микроскопия в проходящем и отраженном свете, рентгенофазовый анализ, электронная микроскопия, сопряженная с энергодисперсионным рентгеноспектральным анализом и методом дифракции отраженных электронов.

Первичная диагностика минералов проведена на кафедре минералогии СПбГУ с использованием оптического микроскопа Leica DM2500P. Изучение аншлифов методом электронной микроскопии осуществлено в двух ресурсных центрах (РЦ) СПбГУ: «Микроскопии и микроанализа» и «Геомодель». В РЦ «Микроскопии и микроанализа» на растровом электронном микроскопе (РЭМ) Hitachi TM 3000, оснащенной приставкой для энергодисперсионного микроанализа Oxford, проведены диагностика минералов и фотографирование аншлифов. В РЦ «Геомодель» проведен количественный химический анализ минералов. Измерения выполнены на РЭМ Hitachi S-3400N, оборудованном приставкой для энергодисперсионного анализа (Oxford Instruments AzTec Energy X-Max 20). ЭД-спектры получены при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе зонда 2 нА, время экспозиции 60 секунд. В качестве стандартов использованы природные и синтетические соединения. Аналитики А.И. Брусницын, Д.А. Владимирова, Н.С. Власенко.

Рентгенофазовый анализ выполнен в РЦ СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования». Порошковые дифрактограммы получены на рентгеновском дифрактометре Rigaku Mini Flex II с CuK α -излучением. Съемка образцов проводилась в интервале углов 2 θ от 5 до 60° при скорости 2°/мин. Аналитик Д.А. Владимирова.

Картины дифракции отраженных электронов получены в РЦ СПбГУ «Геомодель» с использованием детектора Oxford HKLNordlys Nano EBSD, интегрированного в сканирующий электронный микроскоп Hitachi S-3400N. Для сопоставленных данных использованы структурные данные базы ICSD. Аналитик Н.С. Власенко.

Расчеты минеральных равновесий. T – f_{O_2} -диаграмма построена с использованием программы TWQ 2.02 (Berman, 1991) и баз термодинамических констант минералов из работ (Robie, Hemingway, 1995; Holland, Powell, 1998). Eh–pH диаграмма построена с использованием программного пакета Geochemist's Workbench Essentials (GWB) 6.0, включающего встроенную базу термодинамических данных thermo.dat., (Bethke, 1996; <https://www.gwb.com/essentials.php>). В обоих случаях термодинамические константы для якобсита заимствованы из работы (Miyano, Beukes, 1987). Расчеты выполнены Е.Н. Перовой и А.И. Бруницыным.

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ассоциация и морфология выделений якобсита. Якобсит установлен в составе гаусманнитовых руд и не встречается в ассоциации с браунитом. В изученных нами образцах якобсит является характерным второстепенным минералом, количество которого не превышает 1–3 об. %. Вместе с тем предыдущие исследователи отмечали, что изредка содержание якобсита в рудах достигает уровня породообразующих минералов, составляя существенно более 5 об. % (Каюпова, 1974; Калинин, 1985). Согласно этим данным отдельные линзы обогащенных якобитом руд в основном приурочены к нижним горизонтам продуктивной пачки месторождения и очень редко встречаются в средних и верхних ее частях. Кроме того, скопления якобсита отмечались на контакте пластов железных и марганцевых руд.

Якобсит присутствует как в основной массе руд, так и в секущих их прожилках. В первом случае якобсит представлен изометричными зернами, тесно срастающимися с тефроитом, марганцевыми гумитами, кальцитом, пеннантитом и некоторыми другими минералами. По морфологии выделений и минеральной ассоциации такой якобсит неотличим от породообразующего гаусманнита. Оба минерала могут встречаться совместно в одних и тех же образцах. При этом зерна якобсита и гаусманнита, как правило, пространственно разобщены, они не образуют сростков, но расстояние между ними иногда составляет всего несколько микрон, а в единичных случаях они даже соприкасаются. Часть зерен якобсита в основной массе пород явно развивается по системе микротрещин, образующихся в ходе уплотнения и деформаций рудоносных отложений.

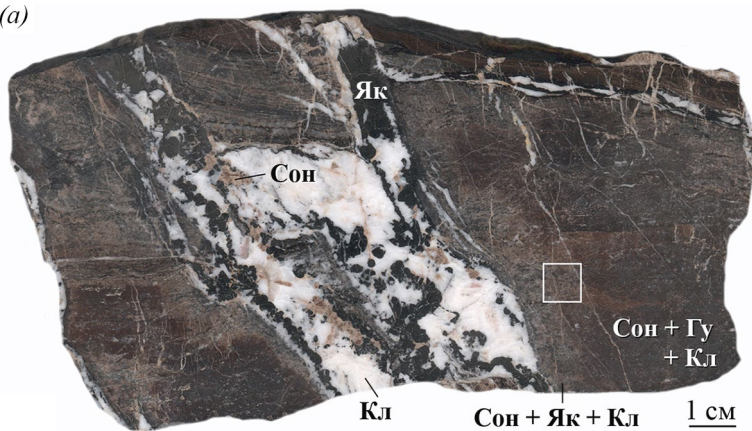
В секущих руды поздних прожилках якобсит слагает краевые части (зальбанды), где образует хорошо ограненные кристаллы кубоктаэдрической формы, срастающиеся с сонолитом, фриделитом, пеннантитом, кальцитом и исключительно редко — с гематитом (рис. 1). Осевые части прожилков сложены преимущественно кальцитом с небольшими количествами сонолита, фриделита и пеннантита. Такие прожилки с хорошо выраженным зональным строением приурочены к участкам тектонических

Рис. 1. Якобсит-кальцитовая жила в гаусманнитовой руде.

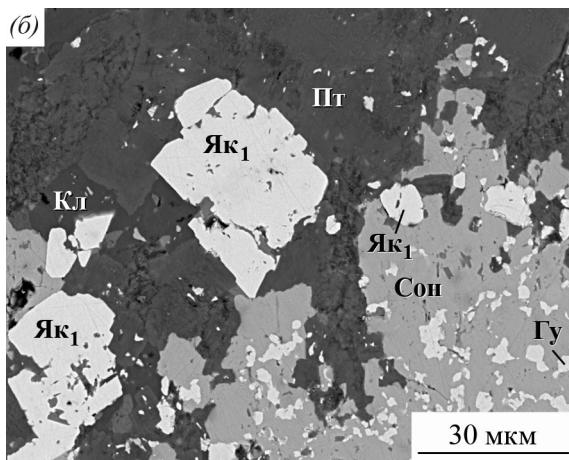
Фотографии: *a* — образца, *б–д* — шлифов в обратно-отраженных электронах. *a* — общий вид породы (основная масса сложена сонолитом, гаусманнитом, кальцитом, фриделитом и пеннантитом), видна смена окраски от темно-коричневой (содержащей гаусманнит) на удалении от жилы до темно-серой (содержащей якобсит) вблизи контакта с жилой. Белой рамкой выделена переходная зона, показанная на фотографиях *б* и *в*, где зерна гаусманнита и якобсита соседствуют друг с другом; *г* и *д* — минералы секущей породы жилы: сростания кристаллов якобсита с пойкилокристаллами сонолита: *г* — общий вид, *д* — деталь. Гу — гаусманнит $MnMn_2O_4$, Як₁ — марганцевый якобсит с сопоставимыми содержаниями марганца и железа $Mn(Mn_{0.5}Fe_{1.5})O_4$, Як₂ — якобсит состава $MnFe_2O_4$, Сон — сонолит, Кр — кариопилит, Пт — пеннантит, Кл — кальцит, Рх — родохрозит. На фотографии *в* цифрами 3 и 4 отмечены зерна марганцевого якобсита (Як₂) и гаусманнита соответственно.

Fig. 1. Jacobsite-calcite vein in hausmannite ore.

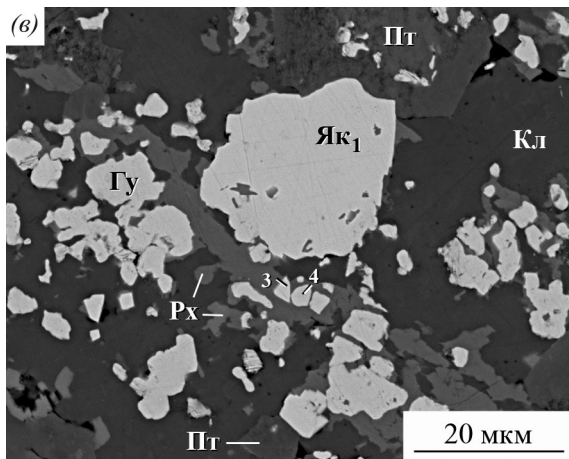
(a)



(б)



(в)



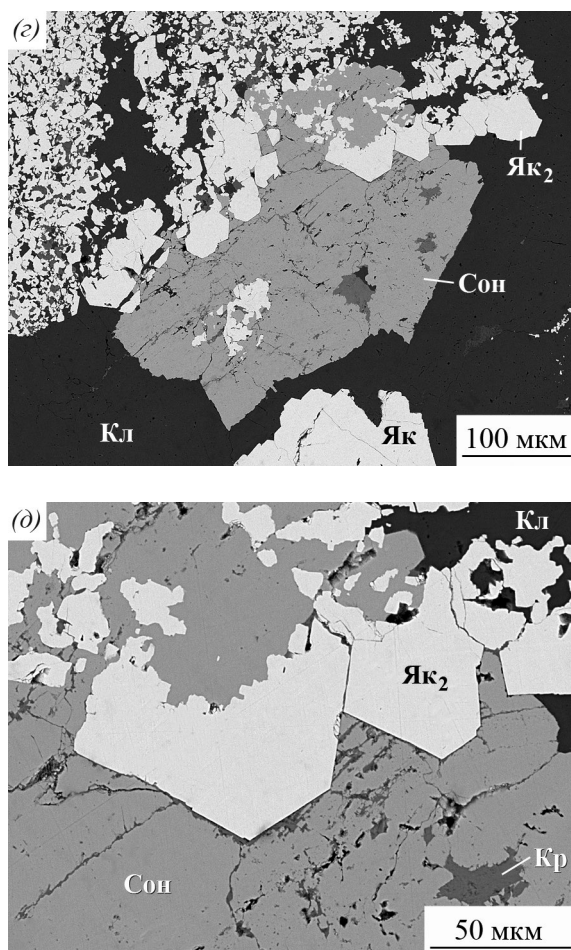


Рис. 1. Якобсит-кальцитовая жила в гаусманнитовой руде (продолжение).

Fig. 1. Jacobsite-calcite vein in hausmannite ore.

деформаций рудных залежей, где часто имеют достаточно крупные размеры с мощностью 1–3 см, а в местах пересечения серии жил — до 5–7 см.

Помимо якобсита в гаусманнитовых рудах часто присутствует и другой оксид железа — гематит. Оба минерала встречаются в идентичных ассоциациях в смежных участках рудных залежей или изредка в пределах одного образца. При этом в основной массе руд зерна якобсита и гематита практически всегда разделены другими минералами. Секущие же руды прожилки всегда четко специализированы: оксид железа в них представлен либо якобситом, либо гематитом. По строению гематитовые прожилки аналогичны якобситовым. Они также часто обладают хорошо выраженной зональностью с концентрацией пластинчатых выделений гематита в краевых частях, а кальцита — в осевых. В качестве второстепенных минералов в гематитовых жилках присутствуют родохрозит, кутногорит, кварц, фриделит и клинохлор, в единичных зернах установлен барит. Вокруг некоторых гематит-кальцитовых ($\pm$ родохрозит) прожилков наблюдаются ареолы вторичного, явно наложенного на основную массу гаусманнитовых руд,

микрозернистого гематита. Такие ареалы имеют выпукло-линзовидную или неправильную форму с неровными внешними краями и размерами 2–4 см по мощности и до 3–5 см по протяженности. Они прослеживаются не по всей длине жил, а лишь на их отдельных участках, где из-за характерного темного бордово-красного цвета выглядят как своеобразные «пятна прокрашивания» вмещающей коричневой руды. Тонкие гематитовые прожилки характерны также и для железных руд.

Физические свойства. Окраска якобсита в образцах насыщенная серо-черная с едва заметным синеватым оттенком. Блеск металлический. Черта черная. В шлифах непрозрачен даже в тонких сколах, в отраженном свете светло-серый с небольшим зеленовато-желтым оттенком, изотропный. По оптическим свойствам якобит отличается от ассоциирующего с ним гаусманнита, который в тонких сколах просвечивает кроваво-красным цветом, а в отраженном свете обладает лишенной оттенков светло-серой окраской и иногда — слабым двуотражением.

Химический состав. Типичные анализы сосуществующих якобсита и гаусманнита приведены в таблице. Для обоих минералов характерны низкие содержания элемен-

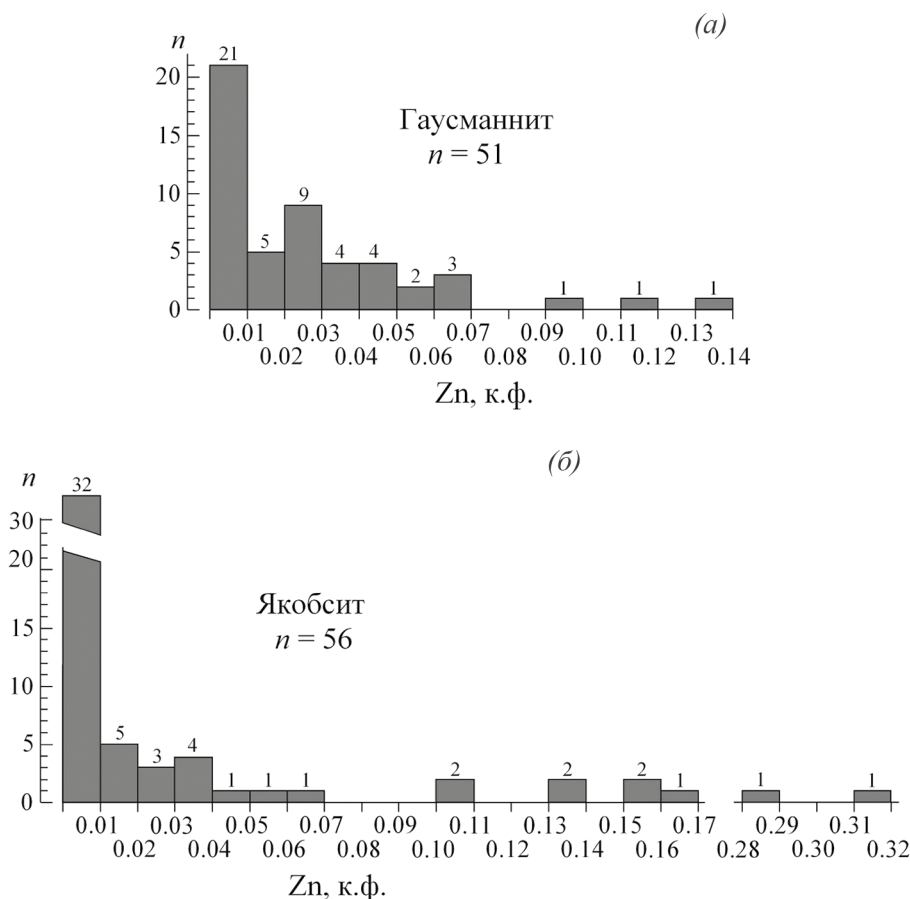


Рис. 2. Содержание цинка в гаусманните (а) и якобите (б).

к.ф. — коэффициент в кристаллохимических формулах минералов в пересчете на сумму катионов, равную трем, n (и цифры над столбиками) — количество анализов.

Fig. 2. Zinc content in hausmannite (a) and jacobite (b).

Таблица. Химический состав (мас. %) и коэффициенты в кристаллохимических формулах гаусманнита и якобсита

Table Chemical composition (wt %) and coefficients of crystallchemicals formulas of hausmannite and jacobsite

Компо- ненты	Уш-502															
	Гаусманнит					Якобсит										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
SiO ₂	1.03	2.78	0.54	1.11	0.87	1.08	0.86	0.59	1.19	0.91	0.57	0.76	0.41	0.95	1.20	0.68
Al ₂ O ₃	0.30	0.00	0.25	0.21	0.34	0.51	0.00	0.29	0.30	0.35	0.34	0.41	0.25	0.57	0.54	0.30
Fe ₂ O ₃ ^{общ}	2.39	0.00	0.00	0.00	0.00	50.94	52.21	52.26	62.67	65.16	66.18	68.74	70.06	65.42	69.97	69.00
MnO ^{общ}	94.75	97.23	97.71	97.32	97.07	48.50	45.89	46.01	35.67	33.90	33.03	29.51	29.23	32.15	29.06	30.70
ZnO	1.13	0.00	0.64	0.00	0.95	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CaO	0.61	0.00	0.86	1.36	0.77	0.00	0.20	0.00	0.27	0.00	0.30	0.23	0.82	1.26	0.00	0.00
Сумма	99.08	100.01	100.00	100.00	100.00	101.03	99.15	99.15	100.10	100.32	100.42	99.65	100.77	100.35	100.76	100.67
Коэффициенты рассчитаны на 3 катиона																
Al	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.02	0.00	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	0.01	0.03	0.02	0.01
Fe ³⁺ _{расчет}	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	1.42	1.49	1.51	1.80	1.87	1.89	1.96	2.01	1.86	1.95	1.98
Fe ²⁺ _{расчет}	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.02	0.00	0.05	0.00
Mn ³⁺ _{расчет}	1.89	1.90	1.97	1.95	1.96	0.52	0.48	0.46	0.15	0.08	0.07	0.00	0.00	0.07	0.00	0.00
Mn ²⁺ _{расчет}	0.04	0.10	0.02	0.04	0.03	0.04	0.03	0.02	0.04	0.03	0.02	0.00	0.00	0.04	0.00	0.03
Сумма В	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.01	2.02	2.00	2.02	2.02
Si	0.04	0.10	0.02	0.04	0.03	0.04	0.03	0.02	0.04	0.03	0.02	0.03	0.02	0.04	0.05	0.03
Mn ²⁺ _{расчет}	0.91	0.90	0.93	0.91	0.92	0.96	0.96	0.98	0.95	0.97	0.97	0.95	0.93	0.91	0.93	0.95
Zn	0.03	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ca	0.02	0.00	0.03	0.05	0.03	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.03	0.05	0.00	0.00
Сумма А	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.99	0.98	1.00	0.98	0.98
Fe ^{общ}	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	1.42	1.49	1.51	1.80	1.87	1.89	1.99	2.01	1.86	2.00	1.98
Mn ^{общ}	2.84	2.90	2.92	2.90	2.91	152	1.47	1.47	1.14	1.08	1.06	0.95	0.93	1.02	0.93	0.98

Примечания. Приведены анализы минералов из гаусманнитовой руды. Анализы 1 и 2 — минералы, слагающие основную массу породы, 3–9 — приконтактную с прожилком зону, 10–16 — секущий породу прожилок. Анализы 6–8 соответствуют марганцевому якобситу, 9–16 — собственно якобситу. Fe^{общ} и Mn^{общ} — общие количества атомов железа и марганца в кристаллохимических формулах минералов, эти значения обсуждаются в тексте и использованы при построении гистограмм на рис. 3). Fe³⁺_{расчет}, Fe²⁺_{расчет}, Mn³⁺_{расчет} и Mn²⁺_{расчет} — количества двух- и трехвалентных железа и марганца, рассчитанные с учетом стехиометрии гаусманнита и якобсита, особенностей распределения элементов по кристаллохимическим позициям А и В в минералах группы шпинели (Bosi et al., 2019) и допущения, что в присутствии трехвалентного марганца двухвалентное состояние железа является неустойчивым.

тов-примесей (Si, Al и Ca), как правило не превышающие 0.05 атома (коэффициента) в кристаллохимической формуле (к.ф.) для каждого элемента. Кроме того, в некоторых пробах установлена также примесь цинка: для гаусманнита — в среднем 0.02 к.ф., максимально 0.13 к.ф., для якобсита — в среднем 0.03 к.ф., максимально

0.31 к.ф. (рис. 2). Цинксодержащие разновидности гаусманнита и якобсита ранее уже отмечалась на месторождении (Каюпова, 1974). Концентрации магния в минералах ниже предела обнаружения энергодисперсионного детектора.

Для гаусманнита типичны низкие концентрации железа, менее 0.05 к.ф. Химические же составы якобсита по содержанию железа и, соответственно, соотношению железа и марганца, заметно различаются (рис. 3, а). В якобите из основной массы руд содержания элементов варьируют: железа — от 1.4 до 2.1 к.ф., марганца — от 0.9 до 1.6 к.ф. При этом чаще всего (примерно 55% анализов) количества марганца и железа в минерале сопоставимы, а его формула близка к виду $\text{Mn}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_4$ или, с учетом валентности элементов и того, что в присутствии трехвалентного марганца двухвалентная форма железа является нестабильной (Sherman, 1990; Брусницын и др., 2007; Stokes et al., 2018), — $\text{Mn}^{2+}_{1.0}(\text{Fe}^{3+}_{1.5}\text{Mn}^{3+}_{0.5})_{\Sigma=2}\text{O}_4$. Минерал такого или очень близкого химического состава установлен не только на месторождении Ушкатын-III, но и на других марганцеворудных объектах (Минералы, 1967; Sivaprakash, 1980; Dasgupta et al., 1987; Bhattacharya et al., 1988; Buhn et al., 1995; Jimenes-Millan, Velilla, 1998; Брусницын, 2013; Ghosh et al., 2015). Иногда его называют «марганцевый якобит», подчеркивая тем самым избыточное количество марганца относительно собственно якобсита $\text{Mn}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$. Более того, тетрагональная модификация соединения $\text{Mn}^{2+}(\text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{3+})_{\Sigma=2}\text{O}_4$ с $\text{Fe}^{3+} \approx 1.5$ и $\text{Mn}^{3+} \approx 0.5$ в свое время была утверждена как самостоятельный минеральный вид — ивакиит (Matsubara et al., 1979). Однако позднее он был дискредитирован и сейчас рассматривается как структурная и химическая разновидность якобсита (Bosi et al., 2019; Кривовичев, 2021). Вторыми по распространенности (примерно 33% анализов) в ушкатынских рудах являются Fe—Mn-оксиды, промежуточные по своему химическому составу между марганцевым якобитом и собственно якобитом. И только около 12% анализов представляют минерал, состав которого приближается к теоретическому для якобсита. Отметим также, что в интервале составов от $\text{Mn}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_4$ до $\text{Mn}_1\text{Fe}_2\text{O}_4$ количества железа и марганца в якобите изменяются постепенно.

В отличие от минерала из основной массы руд состав Fe—Mn-оксида из секущих прожилков соответствует именно якобситу. Интересно, что в случаях, когда в основной массе руды оксид представлен гаусманнитом, а в секущих ее прожилках — якобитом, в приконтактных с этими прожилками зонах (мощностью 5–15 мм) образуется марганцевый якобит. Он может сосуществовать как с гаусманнитом, так и с якобитом (см. рис. 1). Таким образом, при переходе от руды к прожилку происходит закономерная смена оксидов: гаусманнит MnMn_2O_4 основной массы руд → марганцевый якобит $\text{Mn}_1(\text{Fe}_{1.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_4$ ($\pm$ гаусманнит, якобит) в околожильной зоне руд → якобит MnFe_2O_4 в составе поздних прожилков (рис. 3, б). Причем химические составы оксидов изменяются скачкообразно резко, даже тогда, когда их зерна разделены всего несколькими микронами.

Во всех изученных образцах четко фиксируется разрыв составов оксидов в интервале содержаний марганца от 1.6 до 2.7 к.ф. Скорее всего, это обусловлено кристаллохимическими факторами, ограничивающими изоморфное замещение $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$ в условиях низких температур и стабилизирующими структуры трех главных оксидов: гаусманнита $\text{Mn}^{2+}\text{Mn}^{3+}_2\text{O}_4$, марганцевого якобсита $\text{Mn}^{2+}_{1.0}(\text{Fe}^{3+}_{1.5}\text{Mn}^{3+}_{0.5})_{\Sigma=2}\text{O}_4$ и якобсита $\text{Mn}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$.

Рентгенографические характеристики. Присутствие в ушкатынских рудах якобсита подтверждается методом рентгенофазового анализа. Уверенней всего диагностируется якобит из секущих руды прожилков. На его рентгенограммах практически все пики по положению и интенсивностям близки к соответствующим данным для син-

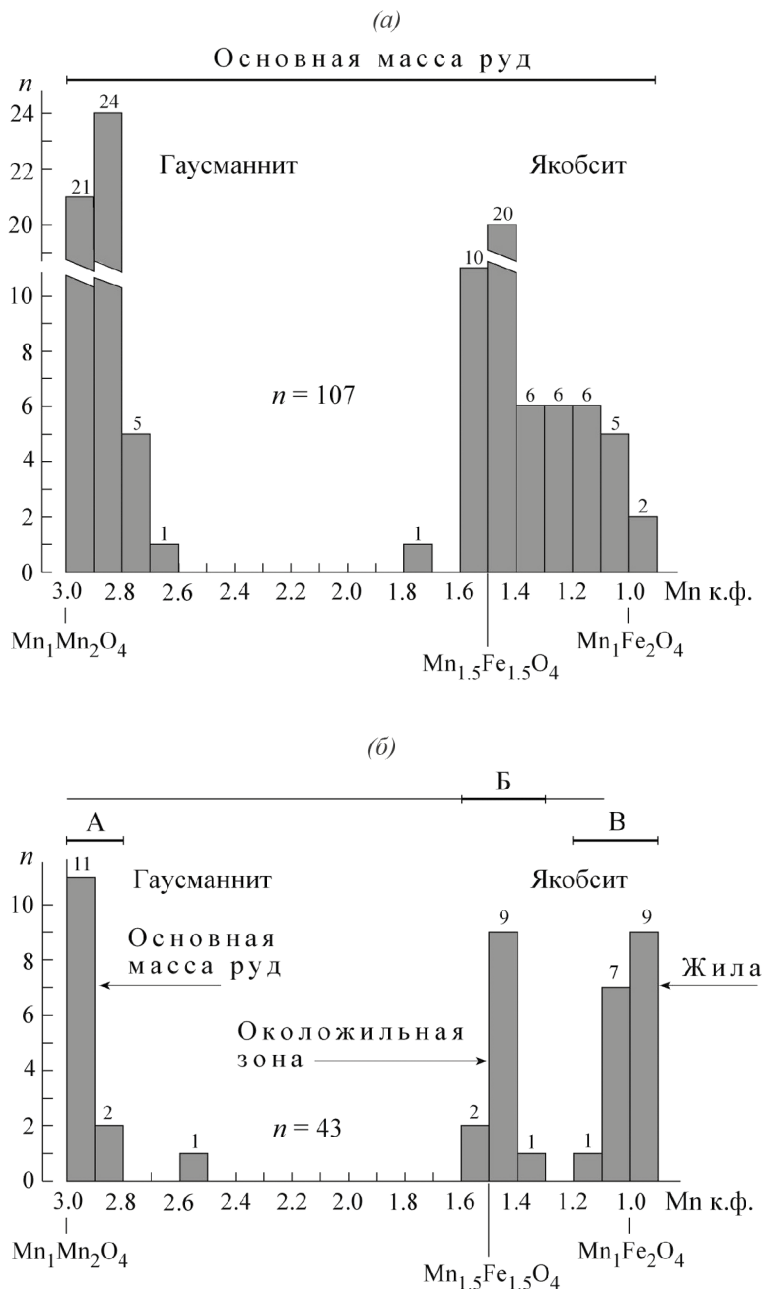


Рис. 3. Содержание марганца в Mn–Fe оксидах гаусманнитовых руд.

а) сводные данные по серии из 22 образцов, представлены анализы для оксидов основной массы руд; б) данные для образца Уш-502, минералы: основной массы руды (А), приконтактной с прожилком зоны (Б), секущего породе прожилка (В). Жирными линиями показаны интервалы типичных составов, тонкими — интервалы всех установленных составов. к.ф. — коэффициент в кристаллохимических формулах минералов в пересчете на сумму катионов, равную трем, n (и цифры над столбиками) — количество анализов.

Fig. 3. Content of manganese in Mn–Fe oxides of hausmannite ores.

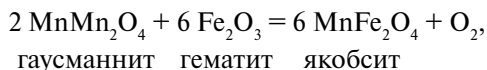
тетического аналога якобсита MnFe_2O_4 (JCPD 10-319). Главные линии дифрактограммы изученного якобсита следующие (обр. Уш-502, $d(\text{\AA})/I$): 4.93/7, 3.02/25, 2.57/100, 2.46/10, 2.13/30, 1.74/10, 1.64/45 и 1.50/40. По этим данным якобит надежно отличается от других оксидов, в частности от гаусманнита, магнетита, гематита и биксбиита.

В то же время якобит из основной массы руд рентгеновскими методами распознается с трудом из-за небольшого содержания его в породе и наложения многих рефлексов на линии главных породообразующих минералов. Это дает гипотетические основания подозревать наличие в изученных образцах и других Fe–Mn-оксидов, например железистого биксбиита $(\text{Mn}^{3+}, \text{Fe}^{3+})_2\text{O}_3$. Однако это маловероятно, так как биксбиит не устойчив в ассоциации с тефроитом, сонолитом, фриделитом и родохрозитом (Брусницын, 2007). Тем не менее мы проверили диагностику Mn–Fe-оксида из основной массы методом дифракции электронов, который показал, что этот минерал является именно якобитом.

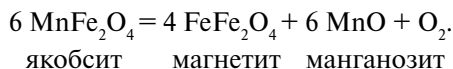
УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ЯКОБСИТА

Условия образования якобсита обсуждаются в большом количестве публикаций (Essen, Peacor, 1983; Dasgupta et al., 1987, 1989; Miyano, Beukes, 1987; Bhattacharya et al., 1988; Брусницын, 2007; Stokes et al., 2018; Vafeas et al., 2018). Согласно полученным результатам якобит устойчив в очень широком диапазоне PT -параметров, охватывающем область от пренит-пумпеллиитовой до гранулитовой фаций метаморфизма. Кроме того, очевидно, что поскольку в составе якобсита присутствуют два элемента переменной валентности, то его стабильность зависит не только от температуры и давления, но и от окислительно-восстановительных характеристик среды минералообразования. Однако в отличие от других оксидов железа (гематита, магнетита) и марганца (пирролюзита, биксбиита и гаусманнита), границы поля устойчивости якобсита в координатах P – T – f_{O_2} пока точно не определены. Это обусловлено несколькими причинами. Среди них отметим следующие: отсутствие у якобсита надежных термодинамических констант, переменный состав минерала (прежде всего в отношении главных элементов), наличие у него разных структурных модификаций, не всегда корректная диагностика Fe–Mn-оксида именно как якобсита, не полное достижение фазовых равновесий в природных или экспериментальных системах. В рамках данной работы нет возможности остановиться на всех проблемах, поэтому отметим лишь несколько важных и интересных, с нашей точки зрения, моментов.

На T – f_{O_2} диаграмме (рис. 4) приведены результаты количественных расчетов минеральных равновесий в системе Mn–Fe–Si. Видно, что верхняя граница поля устойчивости якобсита определяется реакцией



а нижняя граница реакцией



В петрологическом отношении более интересна первая из приведенных выше реакций. Линия ее моновариантного равновесия располагается ниже линии равновесия реакции распада браунита на тефроит и гаусманнит, но выше линии магнетит-гематитового буфера. Из этого следует, что ассоциации с участием якобсита устойчивы только в составе «восстановленных» фаций железо- и марганценосных отложений (на месторождении Ушкатын-III им соответствуют гаусманнитовые

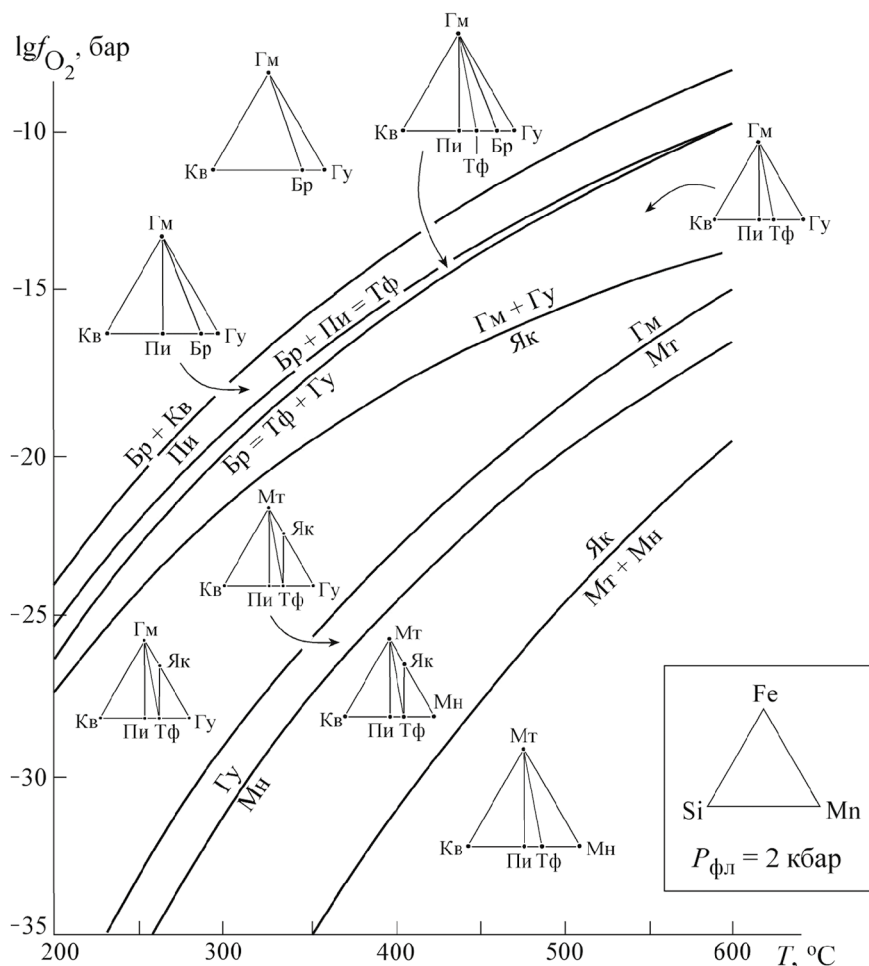


Рис. 4. Количественная T – $\lg f_{O_2}$ диаграмма минеральных равновесий в системе Mn–Fe–Si.

На диаграмме показаны минеральные равновесия ниже линии гаусманнит-биксбиитового буфера. Для упрощения диаграммы на ней не показаны реакции с участием родонита и водосодержащих силикатов марганца. При расчетах состав минералов принят как постоянный. Гу – гаусманнит, Мн – манганозит, Бр – браунит, Пи – пироксмангит, Тф – тефроит, Кв – кварц, Гм – гематит, Мт – магнетит, Як – якобсит.

Fig. 4. Quantitative T – $\log f_{O_2}$ diagram of mineral equilibria in the Mn–Fe–Si system.

руды) и не могут встречаться в «окисленных» фациях (в браунитовых рудах). Незначительные изменения фугитивности кислорода стабилизируют в рудах либо ассоциацию якобсита с гаусманнитом (относительно низкие f_{O_2}), либо вместо нее ассоциацию гематита с гаусманнитом (относительно высокие f_{O_2}). Обе ассоциации установлены на месторождении Ушкатын-III, где встречаются в смежных участках рудных залежей или даже в одном образце. Подобные наблюдения фиксируют локальные вариации условий минералообразования, которые, скорее всего, обусловлены тонкими особенностями распределения в металлоносных отложениях органического вещества.

Согласно диаграмме на рис. 4 для якобсита типична ассоциация с тефроитом и гаусманнитом, но невозможно сосуществование с браунитом (тем более не должна встречаться ассоциация якобсита с биксбиитом). Минералогия железных и марганцевых руд месторождения Ушкатын-III хорошо согласуется с этими выводами. Однако данные по многим другим объектам вступают в противоречие с ними.

Срастания якобсита с браунитом и якобсита с биксбиитом достаточно часто отмечаются в составе оксидных марганцевых руд, причем иногда в качестве наиболее типичных рудообразующих ассоциаций (Sivaprakash, 1980; Dasgupta, Manickavasagam, 1981; Рой, 1986; Miyano, Beukes, 1987; Bhattacharya et al., 1988; Dasgupta et al., 1989, 1992; Buhn et al., 1995; Gutzmer, Beukes, 1996; Ghosh et al., 2015; Peter et al., 2021). Кроме того, ассоциация якобсита с биксбиитом воспроизведена экспериментально (Crum et al., 2009). Условия эксперимента не полностью воспроизводят природные обстановки метаморфизма марганценосных отложений. Тем не менее они показывают принципиальную возможность образования ассоциации якобсита с биксбиитом при высоких температурах и фугитивности кислорода. Таким образом, модельная диаграмма на рис. 4 не совсем корректно отражает наблюдаемые в природе парагенезисы минералов. Следовательно, либо использованные нами термодинамические данные для якобсита не точны, либо результаты перечисленных выше минералогических наблюдений нуждаются в уточнении. Но трудно допустить, чтобы ошиблись сразу несколько независимых групп ученых, работавших разными методами на разных объектах. Поэтому, отдавая предпочтение минералогическим наблюдениям, мы на качественном уровне воспроизвели с помощью метода Скрейнмакера-Коржинского условия формирования большого числа установленных в марганцевых рудах ассоциаций якобсита (Брусницын, 2007). При построении качественной диаграммы, помимо правила фаз, принимались во внимание экспериментальные и расчетные данные по положению линий моновариантных равновесий в системах Mn—Si и Fe—Si, а также отмечаемые в природных рудах ассоциации минералов.

На качественной T – f_{O_2} диаграмме (рис. 5) линии реакций образования якобсита имеют положительный наклон с осями температуры и фугитивности кислорода. Чем выше температура, тем более высокая f_{O_2} требуется для образования якобсита. Поле стабильности якобсита под острым углом пересекает линии равновесий с участием почти всех оксидов марганца, за исключением линий реакций с участием пиролюзита. Поэтому якобит может сосуществовать со многими ведущими минералами марганца, но не с пиролюзитом. Это хорошо согласуется с результатами многочисленных минералогических исследований. На T – $\lg f_{O_2}$ диаграмме также видно, что по сравнению с ассоциациями якобсита с силикатами марганца, парагенезис якобсита с кварцем образуется при более высоких температурах.

Несмотря на разные подходы к построению двух рассмотренных вариантов модельных T – f_{O_2} диаграмм, в области низких температур и фугитивностей кислорода они не противоречат друг другу. На участке левее линии реакции тефроит + гематит = пироксмангит + якобит, ниже линии гаусманнит-биксбиитового и выше линии магнетит-гематитового буфера обе диаграммы воспроизводят одни и те же минеральные ассоциации. Общие выводы из анализа обеих диаграмм вполне определенные и совпадающие. Во-первых, образование якобсита происходит в восстановительных условиях, и чем ниже температура, тем более низкая фугитивность кислорода необходима для кристаллизации этого минерала. При тех же температурах, но высокой фугитивности кислорода вместо якобсита будет устойчив парагенезис гематита с гаусманнитом. То есть при прочих равных условиях якобит — индикатор низкой фугитивности кислорода в минералообразующей среде. Во-вторых, даже при благоприятных T – f_{O_2} параметрах возможность образования якобсита ограничивает-

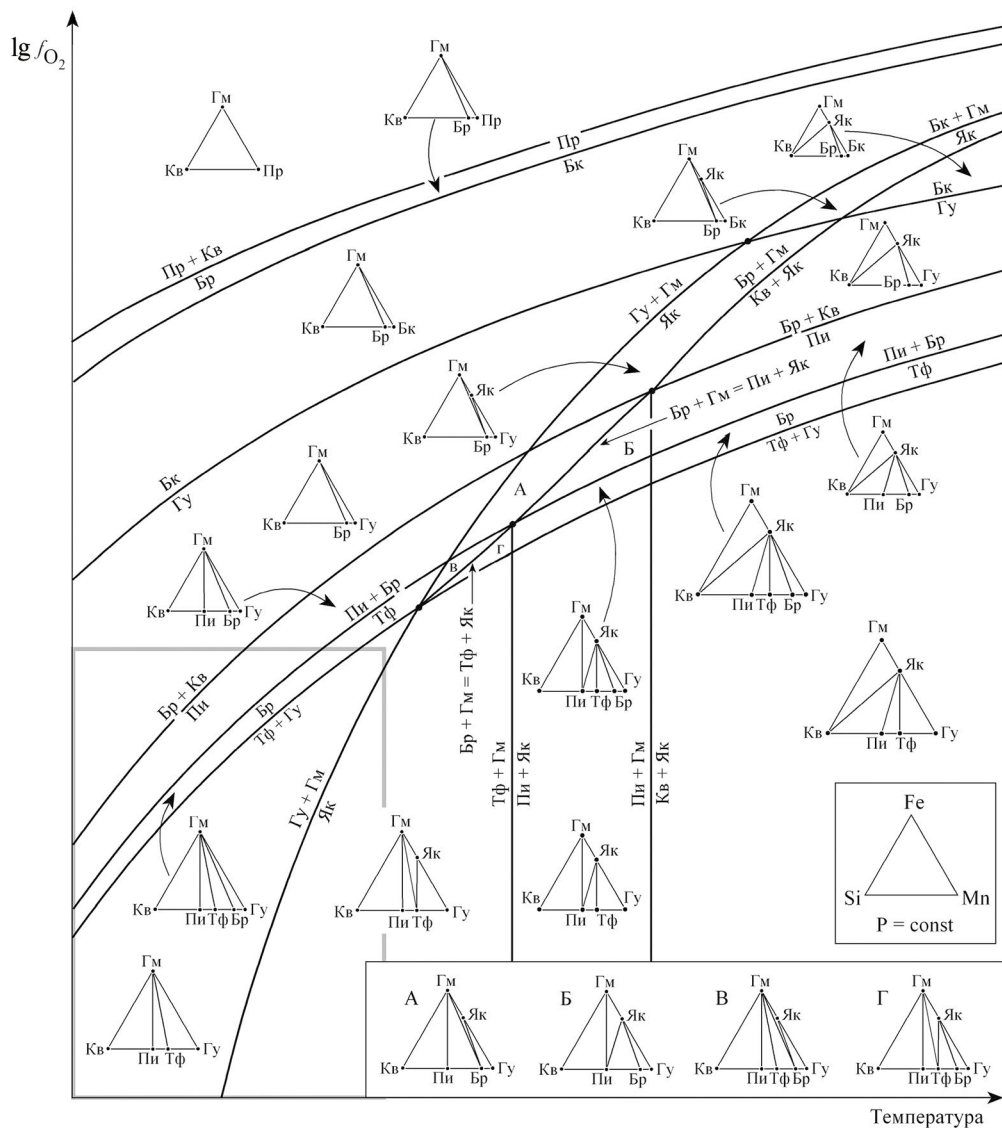


Рис. 5. Качественная $T\text{--}\lg f_{O_2}$ диаграмма для системы Mn--Fe--Si (Брусницын, 2007).

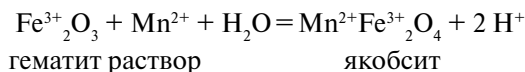
На диаграмме показаны минеральные равновесия выше линии магнетит-гематитового буфера. Минералы: Пр – пирохрозит, Бк – биксбит, Гу – гаусманнит, Бр – браунит, Пи – пироксмангит, Тф – тейроит, Кв – кварц, Гм – гематит, Як – якобит. Буквами А–Г отмечены треугольные диаграммы состав – парагенезис, устойчивые в соответствующих полях на диаграмме. Серой рамкой отмечено поле, примерно соответствующее диаграмме на рис. 4.

Fig. 5. Qualitative $T\text{--}\lg f_{O_2}$ diagram for the Mn--Fe--Si system.

ся химическим составом пород, в модельной системе – соотношениями количеств марганца, железа и кремния (в более сложных по химическому составу системах – и других элементов). Якобит появляется в породах (рудах) с низкими содержаниями кремния. В-третьих, при низких температурах ассоциация якобита с пироксмангитом (родонитом) и тем более с кварцем практически нереальна. Последнее, в частности, подтверждается результатами изучения месторождения Ушкатын-III. При на-

блюдаемом здесь разнообразии минеральных ассоциаций руд якобит не установлен в сростаниях с родонитом и/или кварцем.

Помимо температуры и окислительно-восстановительных характеристик, устойчивость якобита контролируется также и кислотностью поровых растворов. Согласно реакции



появлению якобита способствует повышение щелочности раствора, а при уменьшении pH этот минерал вытесняется гематитом. В координатах Eh–pH якобит имеет

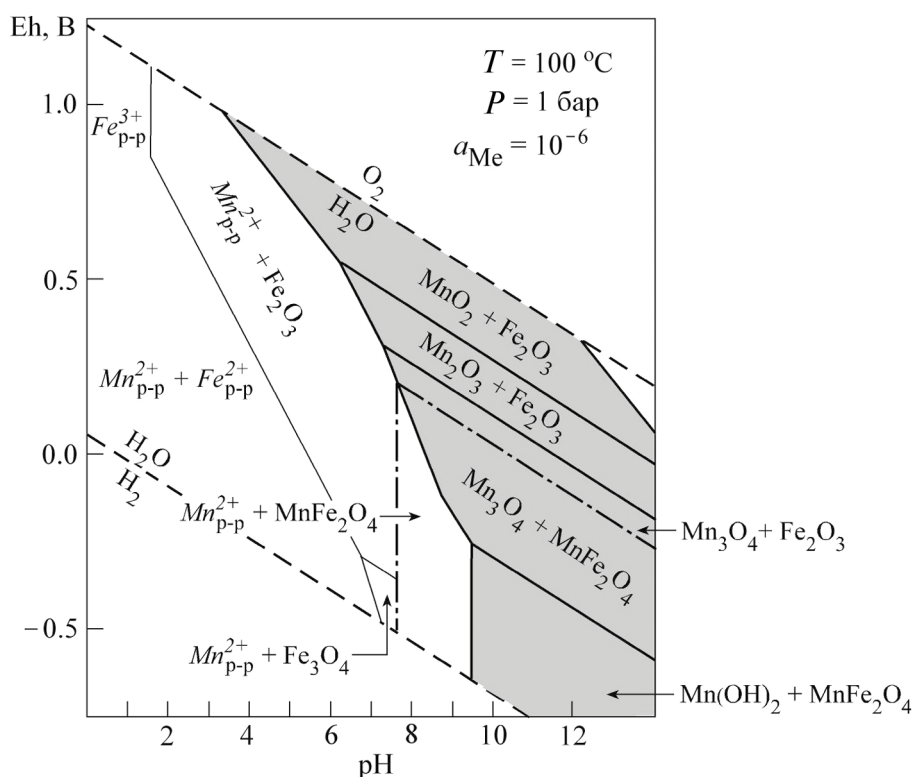


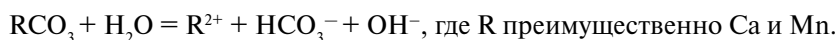
Рис. 6. Eh–pH диаграмма устойчивости минералов железа и марганца в воде.

Вариант диаграммы, учитывающей взаимодействие соединений железа и марганца. Линиями показаны границы полей стабильности: жирными — не содержащих железа оксидов марганца, тонкими — не содержащих марганца оксидов железа, точкой-тире — якобита. Серым полем выделено поле устойчивости не содержащих железа оксидов марганца. Для упрощения на диаграмме не показано поле стабильности вюститита. Диаграмма отражает условия постседиментационного минералообразования. Изменение *PT*-параметров сдвигают поля устойчивости минералов, но принципиально не изменяют общую топологию диаграммы. Увеличение температуры на 100 °C сдвигает линии минеральных равновесий по оси pH влево примерно на 0.9. Изменение давления оказывает существенно меньшее влияние. MnO_2 — пиролюзит, Mn_2O_3 — биксбит, Mn_3O_4 — гаусманнит, Fe_2O_3 — гематит, Fe_3O_4 — магнетит, MnFe_2O_4 — якобит.

Fig. 6. Eh–pH diagram of the stability of iron and manganese minerals in water.

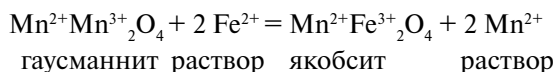
широкое поле стабильности (рис. 6). По сравнению с полем стабильности гаусманнита оно смещено в область меньших значений pH и Eh. Поэтому в восстановительных и умеренно щелочных обстановках будет устойчив только якобит, а в условиях с более высокими Eh и/или pH этот минерал может сосуществовать с гаусманнитом. Ассоциация гаусманнита с якобитом может образовываться в более широком диапазоне значений Eh–pH, чем ассоциация гаусманнита с гематитом. Из всего сказанного следует, что якобит в принципе должен быть нередким минералом железо- и марганецсодержащих пород, по распространенности как минимум сопоставимым с гематитом.

В металлоносных отложениях с высоким содержанием карбонатов pH поровых растворов во многом буферизируется реакцией диссоциации кальцита и/или родохрозита

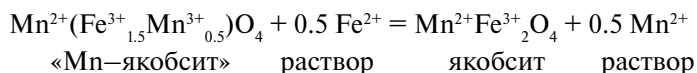
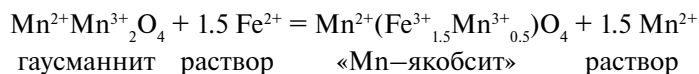


Тогда при более или менее стабильных pH образование якобита и гематита будет определяться главным образом окислительно-восстановительными условиями.

Для месторождения Ушкатын-III особый интерес вызывает образование якобита в поздних прожилках, секущих гаусманнитовые руды, изначально не содержащих самостоятельных минералов железа, прежде всего гематита. Совершенно очевидно, что образование якобитовых прожилков в гаусманнитовых рудах происходит за счет привноса в них железа. Этот металл переносится гидротермальными растворами почти исключительно в двухвалентном состоянии. Трехвалентное железо может находиться в растворе лишь в окислительных ($E_h > 0.75$) и одновременно кислых ($\text{pH} < 4$) обстановках, что чрезвычайно редко реализуется в природе и практически невероятно для сред, не контактирующих с атмосферой (Гаррелс, Крайст, 1968). В восстановительных условиях, при ничтожно низких концентрациях кислорода в растворе, осаждение железа образованием оксида Fe^{3+} , скорее всего, происходит по схеме



В данном случае окислителем железа является трехвалентный марганец гаусманнита, который сам восстанавливается до двухвалентного состояния, переходит в раствор и затем участвует в образовании силикатов и карбонатов Mn^{2+} либо прямо на месте реакции, либо в смежных пластах рудоносной пачки. Принимая во внимание наличие вокруг якобитовых прожилков переходной зоны, представленную выше схему можно разбить на две последовательные реакции:

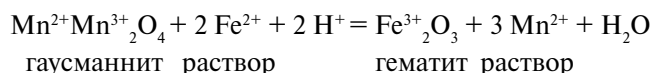


Такой вариант отражает ступенчатое замещение гаусманнита на якобит с образованием промежуточного по составу минерала — марганцевого якобита.

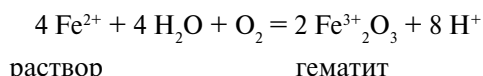
С точки зрения химии оба рассмотренных варианта образования жильного якобита полностью эквивалентны. В любом случае осаждение оксида Fe^{3+} контролируется окислительно-восстановительной реакцией $\text{Mn}^{3+} + \text{Fe}^{2+} = \text{Mn}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$. Из-за разницы энергии ионизации марганца и железа данная реакция в обычных условиях протекает

слева направо, в результате чего в оксидах и силикатах устойчивыми являются следующие пары катионов: $\text{Mn}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$, $\text{Mn}^{3+} - \text{Fe}^{3+}$ и $\text{Mn}^{2+} - \text{Fe}^{2+}$, но не $\text{Mn}^{3+} - \text{Fe}^{2+}$ (Sherman, 1990; Stokes et al., 2018). Наблюдаемая смена составов минералов (гаусманнит $\rightarrow$ марганцевый якобит $\rightarrow$ якобит) полностью согласуется с этими данными. Химические свойства марганца и железа учитывались и предыдущими исследователями, предлагавшими близкие к рассмотренным выше схемам образования оксидов Fe^{3+} , в том числе и якобита (например, Guillemet-Fritsch et al., 2005; Vafeas et al., 2019).

При тех же *РТХ*-параметрах, но в окислительных условиях привнос в руды железа приводит к кристаллизации не якобита, а гематита. Гематит-кальцитовые прожилки, сопровождаемые скоплениями околожильного гематита, известны на месторождении Ушкатын-III. Схематично образование гидротермального гематита отражают реакции



и/или



По всей видимости, осаждение гематита происходит ближе к дневной поверхности, где в поровые воды могут просачиваться содержащие растворенный кислород грунтовые воды. Те же растворы на больших глубинах продуцируют якобит.

В любом случае появление якобитовых или гематитов прожилков отражает поступление в рудные залежи растворов, содержащих железо. Этот факт не подлежит сомнению. Вопросы же вызывает происхождение подобных растворов и время их просачивания через рудоносную толщу. В качестве альтернативных следует принять два возможных сценария: 1) растворы сингенетичны с железо- и марганценосными осадками, то есть это те же растворы, что дали начало стратиформным металлоносным отложениям; 2) появление растворов оторвано по времени от формирования металлоносных отложений и связано с мобилизацией поровых и/или грунтовых вод более поздними тектоническими процессами.

По первому варианту, растворы являются материнскими для железных и марганцевых руд. Тогда якобитовые и гематитовые жилы следует рассматривать как маркирующие зоны просачивания гидротерм через нижние горизонты еще не полностью консолидированной рудоносной пачки, в верхней части которой продолжалось накопление металлоносных отложений (рис. 7). То есть содержащие якобит минерализованные прожилки — это своеобразные индикаторы «подводящих каналов», расположенных в породах, подстилающих рудные залежи. Этот вариант кажется предпочтительней, поскольку помимо соответствия с минералогическими данными (однотипность состава вмещающих руд и прожилкой минерализации) он хорошо объясняет типичную для гидротермальных процессов двухвалентную форму переноса железа в растворах. Кроме того, в пользу него свидетельствует преимущественная концентрация якобита в рудах нижних горизонтов продуктивной пачки (Каюпова, 1974; Калинин, 1985). Отложение минералов железа внутри продуктивной пачки может быть одним из факторов разделения железа и марганца при образовании металлоносных отложений.

Во втором сценарии трудно понять, за счет чего изначально накопленное в металлоносных отложениях трехвалентное железо (главным образом в виде гематита) было восстановлено и поступило в раствор. В качестве источника двухвалентного железа можно также принять разделяющие рудные залежи карбонатные отложения извест-

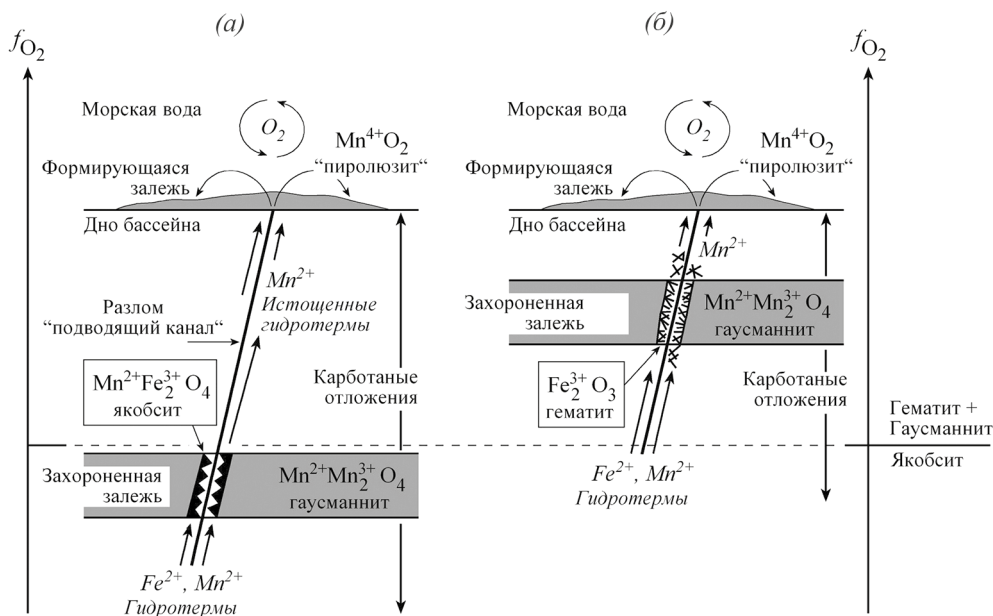


Рис. 7. Якобитовые и гематитовые прожилки в гаусманнитовых рудах как маркеры «рудоподводящих каналов» — путей просачивания гидротермальных растворов через рудоносные отложения. Отложение марганца на поверхности морского дна происходит в форме оксидов Mn^{3+}/Mn^{4+} («пирролюзита»). В ходе дальнейшего захоронения металлоносного осадка за счет взаимодействия с органическим веществом марганец частично восстанавливается с образованием гаусманнита. Просачивание несущих железо растворов через гаусманнитовые руды приводит к кристаллизации в восстановительных условиях якобитовых прожилков (а), а в окислительных — гематитовых (б). Формирование якобитовых или гематитовых прожилков в толще металлоносных отложений происходит одновременно с накоплением марганценосных осадков на поверхности морского бассейна и за счет «разгрузки» одних и тех же растворов. **Fig. 7.** Jacobsite and hematite veinlets in hausmannite ores as markers of «feeding channels» — by seepage of hydrothermal solutions through ore-bearing deposits.

няки. Это не исключено, но ресурс железа в известняках ограничен. Гипотетически же возможный привнос железа грунтовыми водами из удаленных источников трудно доказать.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали следующее.

1. Образование якобсита в метаморфизованных металлоносных отложениях происходит в восстановительных условиях. При увеличении фугитивности кислорода (окислительного потенциала) якобит вытесняется ассоциацией гаусманнита с гематитом. Сонахождение в марганцевых рудах ассоциаций якобсита с гаусманнитом и гематита с гаусманнитом служит индикатором существования градиента условий минералообразования в пределах единой залежи или ее отдельных участков. Формирование подобного градиента, скорее всего, обусловлено неравномерным распределением органического вещества в исходных осадках.

2. Термодинамические расчеты показывают, что якобит устойчив в достаточно широком диапазоне $T-f_{O_2}$ условий. Однако возможность образования этого минерала ограничивается не только сочетанием благоприятных $T-f_{O_2}$ параметров, но и хи-

мическим составом окружающей среды. Помимо наличия в ней марганца и железа необходимы также относительно низкие содержания других компонентов. Например, в системе $Mn-Fe-Si$ якобитс появляется только лишь при низких концентрациях кремния. Видимо, именно с этим связана относительная редкость якобитса.

3. Кристаллизация якобитса в секущих гаусманнитовые руды прожилках осуществляется за счет поступления в них гидротермальных растворов, содержащих железо. Химический состав оксидов при переходе от вмещающих руд к поздним прожилкам изменяется ступенчато в последовательности гаусманнит $MnMn_2O_4 \rightarrow$ марганцевый якобитс $Mn_1(Fe_{1.5}Mn_{0.5})O_4 \rightarrow$ якобитс $MnFe_2O_4$. Скачкообразное изменение химического состава минералов, по всей видимости, обусловлено кристаллохимическими факторами. Фаціальным аналогом якобитсовых прожилков, формирующимся в условиях более высокой фугитивности кислорода, являются гематитовые прожилки.

4. Предполагается, что якобитсовые и гематитовые прожилки служат минералогическими маркерами «подводящих каналов» — путей просачивания через захороненные металлоносные отложения гидротермальных растворов, продуцирующих марганценозные залежи.

Исследования выполнены с использованием аналитических возможностей ресурсных центров Санкт-Петербургского государственного университета «Рентгенодифракционные методы исследования», «Микроскопии и микроанализа» и «Геомодель».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Брусницын А.И. Ассоциации марганцевых минералов как индикаторы фугитивности кислорода при метаморфизме металлоносных отложений // Геохимия. 2007. № 4. С. 345–363.
- Брусницын А.И. Минералогия марганцевоносных метаосадков Южного Урала. СПб.: СПбГУ, ООО «ИПК КОСТА», 2013. 160 с.
- Брусницын А.И., Кулешов В.Н., Садыков С.А., Перова Е.Н., Верещагин О.С. Изотопный состав ($\delta^{13}C$ и $\delta^{18}O$) и генезис марганценозных отложений месторождения Ушкатын-III, Центральный Казахстан // Литология и полез. ископаемые. 2020. № 6. С. 522–548.
- Брусницын А.И., Перова Е.Н., Верещагин О.С., Бритвин С.Н., Платонова Н.В., Шиловских В.В. Минералогия железных и марганцевых руд месторождения Ушкатын-III, Центральный Казахстан // ЗРМО. 2021а. Т. 150. № 1. С. 1–29.
- Брусницын А.И., Перова Е.Н., Верещагин О.С., Ветрова М.Н. Геохимические особенности и условия накопления марганценозных отложений комплексного ($Fe-Mn$ и $BaSO_4-Pb$) месторождения Ушкатын-III, Центральный Казахстан // Геохимия. 2021б. Т. 66. № 7. С. 818–850.
- Бузмаков Е.И., Шибрик В.И., Рожнов А.А., Середа В.Я., Радченко Н.М. Стратиформные железо-марганцевые и полиметаллические месторождения Ушкатынского рудного поля (Центральный Казахстан) // Геология рудных месторождений. 1975. № 1. С. 32–46.
- Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л. Растворы, минералы, равновесия. М.: Мир, 1968. 368 с.
- Калинин В.В. Комплексные железо-марганцевые и цинк-свинец-баритовые руды месторождений Ушкатынской группы (Центральный Казахстан) / Вулканогенно-осадочные и гидротермальные марганцевые месторождения / Отв. ред. И.В. Витовская. М.: Наука, 1985. С. 5–64.
- Каюпова М.М. Минералогия железных и марганцевых руд Западного Атасу (Центральный Казахстан). Алма-Ата: Наука, 1974. 232 с.
- Кривовичев В.Г. Минеральные виды. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2021. 600 с.
- Минералы: справочник / Отв. ред. Ф.В. Чухров и Э.М. Бонштедт-Куплетская. М.: Наука, 1967. Т. II. Вып. 3. 675 с.
- Рой С. Месторождения марганца / пер с англ. Е.Г. Гурвича и др.; под ред. В.Н. Холодова. М.: Мир, 1986. 520 с.
- Рожнов А.А. Сравнительная характеристика марганцевых месторождений Атасуйского и Никопольско-чиатурского типов / Геология и геохимия марганца / Отв. ред. И.М. Варенцов. М.: Наука, 1982. С. 116–121.

Jacobsite as an Indicator of Genesis of Manganese Ore of the Ushkatyn-III Deposit (Central Kazakhstan)

**A. I. Brusnitsyn^{a,*}, D. A. Vladimirova^a, E. N. Perova^a, O. S. Vereshchagin^a,
I. G. Zhukov^b**

¹ Saint Petersburg state University, Department of Mineralogy,
Saint Petersburg, Russia

² South Urals Federal Research Center of Mineralogy and Geoecology
of the Urals Branch of the Russian Academy of Sciences, Miass, Russia

*e-mail: a.brusnitsin@spbu.ru

Jacobsite is a characteristic minor mineral of manganese ores at the Ushkatyn-III deposit in Central Kazakhstan. It mainly associates with hausmannite, tephroite, sonolite, friedelite, pennantite and calcite in the bulk mass of ores. A similar association, but without hausmannite, is also characteristic of jacobsonite from veinlets intersecting the bulk mass ore. The chemical composition of jacobsonite varies from $Mn_{1.5}Fe_{1.5}O_4$ to $MnFe_2O_4$. A mineral with a high content of manganese (>1 atoms per formula unit (apfu)) dominates the bulk mass of ores, while the veins are dominated by stoichiometric jacobsonite (Mn ~1 apfu). The mineral composition of ores was formed in the process of low-grade metamorphism of metal-bearing deposits of hydrothermal-sedimentary genesis. The formation of jacobsonite in metamorphosed metal-bearing deposits occurs under reducing conditions. With an increase in oxygen fugacity (oxidation potential), jacobsonite is replaced by the association of hausmannite with hematite. Crystallization of jacobsonite in the veinlets intersecting the hausmannite ores is carried out due to the entry of iron-containing hydrothermal solutions into them. It is assumed that jacobsonite veinlets serve as mineralogical markers through seepage of ore-bearing hydrothermal structures («feeding channels») producing manganese-rich ores.

Keywords: jacobsonite, manganese ores, metamorphosed metal-bearing sediments, Ushkatyn-III deposit

REFERENCES

- Berman R. Thermobarometry using multiequilibrium calculations: a new technique with petrologic applications. *Canad. Miner.* **1991**. Vol. 29. P. 833–855.
- Bethke C.M. Geochemical Reaction Modeling. New York: Oxford University Press Inc., **1996**. 397 p.
- Bhattacharya P.K., Dasgupta S., Chattopadhyay G., Banerjee H., Fukuoka M., Roy S. Petrology of jacobsonite bearing assemblages from Sausar Group, India. *Neues Jahrbuch Miner. Abh.* **1988**. Vol. 159. P. 101–111.
- Bosi F., Biagioni C., Pasero M. Nomenclature and classification of the spinel supergroup. *Eur. J. Miner.* **2019**. Vol. 31. P. 183–192.
- Brusnitsyn A.I. Associations of Mn-bearing minerals as indicator of oxygen fugacity during the metamorphism of metalliferous deposits. *Geochem. Int.* **2007**. Vol. 45. P. 345–363.
- Brusnitsyn A.I. Mineralogy of manganese-bearing metasediments of the Southern Urals. Saint Petersburg: St. Petersburg State University, IPK KOSTA LLC, **2013**. 160 p.
- Brusnitsyn A.I., Kuleshov V.N., Sadykov S.A., Perova E.N., Vereshchagin O.S. Isotopic Composition ($\delta^{13}C$ и $\delta^{18}O$) and Genesis of Mn-bearing Sediments in the Ushkatyn-III Deposit, Central Kazakhstan. *Lithol. Miner. Res.* **2020**. Vol. 55. N 6. P. 445–467.
- Brusnitsyn A.I., Perova E.N., Vereshchagin O.S., Britvin S.N., Platonova N.V., Shilovskikh V.V. The Mineralogy of Iron and Manganese Ores of the Ushkatyn-III Deposit in Central Kazakhstan. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2021a**. Vol. 150. N 1. P. 1–29. (in Russian, English translation: Geol. Ore Deposits. **2021**. Vol. 63. N 8. p. 1–21).
- Brusnitsyn A.I., Perova E.N., Vereshchagin O.S., Vetrova M.N. Geochemical Features and Accumulation Conditions of Mn-Bearing Sediments in the Complex (Fe–Mn and $BaSO_4$ –Pb) Ushkatyn-III Deposit, Central Kazakhstan. *Geochem. Int.* **2021b**. Vol. 59. N 9. P. 858–888.
- Bühn B., Okrusch M., Woermann E., Lehnert K., Hoernes S. Metamorphic evolution of Neoproterozoic manganese formation and their country rocks at Otjosondú, Namibia. *J. Petrol.* **1995**. Vol. 36. N 2. P. 463–496.

Buzmakov E.I., Shibrik V.I., Rozhnov A.A., Sereda V.Ya., Radchenko N.M. Stratiform ferromanganese and base metal deposits in the Ushkatyn ore field (central Kazakhstan). *Geol. Ore Deposits*. **1975**. N 1. P. 32–46 (in Russian).

Dasgupta H.S., Manickavasagam R.M. Regional metamorphism of non-calcareous manganeseiferous sediments from India and related petrogenetic grid for a part of the system Mn–Fe–Si–O. *J. Petrol.*, **1981**. Vol. 22. P. 363–396.

Dasgupta S., Bhattacharya P.K., Chattopadhyay G., Fukuoka M., Banerjee H., Roy S. Genetic reinterpretation of crystallographic intergrowths of jacobsonite and hausmannite from natural assemblages. *Miner. Petrol.* **1987**. Vol. 37. P. 109–116.

Dasgupta S., Sengupta P., Bhattacharya P.K., Mukherjee M., Fukuoka M., Banerjee H., Roy S. Mineral reaction in manganese oxide rock: P–T–X phase relations. *Econ. Geol.* **1989**. Vol. 84. P. 434–443.

Dasgupta S., Roy S., Fukuoka M. Depositional model for manganese oxide and carbonate deposits of the precambrian Sausar Group, India. *Econ. Geol.* **1992**. Vol. 87. P. 1412–1418.

Essene E.J., Peacor D.R. Crystal chemistry and petrology of coexisting galaxite and jacobsonite and other spinel solutions and solvi. *Amer. Miner.* **1983**. Vol. 68. P. 494–455.

Garrels R.M., Christ C.L. Solutions, minerals and equilibria. New York: Harper and Row, 1965. 450 p.

Ghosh R., Chakraborty D., Halder M., Baidya T.K. Manganese mineralization in Archean greenstone belt, Joda-Noamundi sector, Noamundi basin, East Indian Shield. *Ore Geol. Rev.* **2015**. Vol. 70. P. 96–109.

Crum J.V., Riley B.J., Vienna J.D. Binary Phase Diagram of the Manganese Oxide–Iron Oxide System. *J. Am. Ceram. Soc.* **2009**. Vol. 92 (10). P. 2378–2384

Guillemet-Fritsch S., Navrotsky A., Tailhades P., Coradin H., Wang M. Thermochemistry of iron manganese spinels. *J. Solid State Chem.* **2005**. Vol. 178. P. 106–113.

Gutzmer J., Beukes N.J. Mineral paragenesis of the Kalahari manganese field, South Africa. *Ore Geol. Rev.* **1996**. Vol. 11. P. 405–428.

Holland T.J.B., Powell R. An internally consistent thermodynamic data set for phases of petrological interest. *J. Metamorph. Geol.* **1998**. Vol. 16. P. 309–343.

Jimenez-Millan J., Velilla N. Mn–Fe spinels and silicates in manganese-rich rocks from the Ossa-Morena zone, southern Iberian massif, southwestern Spain. *Canad. Miner.* **1998**. Vol. 36. P. 701–711.

Kalinin V.V. Complex ferromanganese and zinc-lead-barite ores in the Ushkatyn group deposits (central Kazakhstan). In: *Volcanosedimentary and Hydrothermal Manganese Deposits*. Ed. Vitovskaya I.V. Moscow: Nauka, **1985**. p. 5–64 (in Russian).

Kayupova M.M. Mineralogy of Iron and Manganese Ores in Western Atasu: Central Kazakhstan. Alma-Ata: Nauka, **1974**. 232 p. (in Russian).

Krivovichev V.G. Mineral species. Saint Petersburg: St. Petersburg Univ., **2021**. 600 p. (in Russian).

Matsubara S., Kato A., Nagashima K. Iwakiite, $\text{Mn}^{+2}(\text{Fe}^{+3}, \text{Mn}^{+3})_2\text{O}_4$, a new tetragonal spinelloid mineral from the Gozaisho mine, Fukushima Prefecture, Japan. *Miner. J.* **1979**. Vol. 9. P. 383–391.

Minerals: reference book. Eds. F.V. Chukhrov and E.M. Bonshtedt-Kupletskaya. Moscow: Nauka, **1967**. Vol. II. N 3. 675 p.

Miyano T., Beukes N.J. Physicochemical environments for the formation of quartz-free manganese oxide ores from the early proterozoic Hotazel formation, Kalahari manganese field, South Africa. *Econ. Geol.* **1987**. Vol. 82. P. 706–718.

Peter J., Trapp M., Lauterbach S., Golle-Leidreiter P., Kolb U., Kleebe H.-L. Exomorphism of jacobsonite precipitates in bixbyite single crystals from the Thomas Range in Utah. *Amer. Miner.* **2021**. Vol. 106. P. 1163–1171.

Robie R.A., Hemingway B.S. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (105 Pascals) pressure and at higher temperatures. *U.S. Geol. Surv. Bull. N 2131*. Washington: Dept. Interior, **1995**. 492 p.

Roy S. Manganese Deposits. London: Academic Press, **1981**. 520 p.

Rozhnov A.A. Comparative characteristics of manganese deposits of the Atasuysky and Nikopol-chiatursky types. In: *Geology and Geochemistry of Manganese*. Ed. Varentsov I.M. Moscow: Nauka, **1982**. p. 116–121 (in Russian).

Sherman D. Molecular orbital (SCF-Xa-SW) theory of $\text{Fe}^{2+} - \text{Mn}^{3+}$, $\text{Fe}^{3+} - \text{Mn}^{2+}$, and $\text{Fe}^{3+} - \text{Mn}^{3+}$ charge transfer and magnetic exchange in oxides and silicates. *Amer. Miner.* **1990**. Vol. 75. P. 256–261.

Sivaprakash C. Mineralogy of manganese deposits of Koduru and Garbham, Andhra Pradesh, India. *Econ. Geol.* **1980**. Vol. 75. P. 1083–1104.

Stokes T.N., Bromiley G.D., Gatta G.D., Rotiroti N., Potts N.J., Saunders K. Cation distribution and valence in synthetic Al–Mn–O and Fe–Mn–O spinels under varying f_{O_2} conditions. *Miner. Mag.* **2018**. Vol. 82. P. 975–992

Vafeas N.A., Viljoen K.S., Blignaut L.C. Mineralogical characterization of the thrust manganese ore above the Blackridge Thrust Fault, Kalahari manganese Field: The footprint of the Mukulu Enrichment. *Island Arc*. **2019**. Vol. 28. N 1. e12280.