

Часть 3. МЕСТОРОЖДЕНИЯ ЧЕРНЫХ МЕТАЛЛОВ

А. И. Брусницын

*Санкт-Петербургский государственный университет,
г. Санкт-Петербург
brusspb@yandex.ru*

Марганцевоносные метаосадки черносланцевых толщ Полярного Урала

Введение. В осадочных толщах марганцевоносные отложения нередко ассоциируют с породами, обогащенными органическим веществом (черными сланцами). В частности, такие объекты известны на Полярном Урале и Пай-Хое [Юдович, Кетрис, 1988; Силаев, 1994; Старикова, Завилейский, 2010]. Их изучение позволяет установить закономерности формирования марганцеворудных залежей в «пассивных» морских бассейнах, лишенных явных признаков вулканической деятельности. С этой целью нами исследованы проявления марганцевоносных метаосадков в долине реки Сось севернее массива Рай-Из.

Условия залегания рудоносных метаосадков. Район сложен палеозойскими осадочными комплексами, формирование которых происходило в морском бассейне в обстановке пассивной континентальной окраины. Марганцевоносные залежи приурочены к глубоководным отложениям Лемвинской структурно-формационной зоны. Вмещающими являются породы няньворгинской свиты (D_3-C_1), представленные кремнистыми, углеродисто-кремнистыми и углеродисто-глинисто-кремнистыми сланцами [Силаев, 1994; Брехунов и др., 2004; Силаев, 2008]. В пределах сланцевой пачки марганцевые породы слагают серии стратиформных залежей линзовидной, пластообразной формы с видимыми размерами от 0.2 до 1.5 м по мощности и первыми десятками метров по простиранию. «Рудные» пласты содержат многочисленные прослой кремнистых сланцев и часто связаны взаимными переходами с ними.

Химический состав марганцевых пород. В составе марганцевых пород доминируют кремний, железо, марганец, углекислота и вода (ппп). Сумма $SiO_2 + Fe_2O_3^{общ} + MnO^{общ} + ппп$ составляет от 85.6 до 98.4 масс. %. По величине алюминиевого модуля $Al_M = Al/(Al+Mn+Fe)$ марганцевые породы сопоставимы с современными металлоносными ($Al_M = 0.01-0.10$) и рудоносными ($Al_M = 0.10-0.40$) осадками. Среднее значение $Al_M = 0.16$ соответствует металлоносным осадкам. Суммарное количество $Fe_2O_3^{общ} + MnO^{общ}$ в породах составляет от 9.3 до 55.6 мас. %; средние величины равны 31 мас. %. Значение отношения Mn/Fe варьирует от 0.2 до 55.3; среднее значение $Mn/Fe = 2.6$.

Отношение Si/Al в породах изменяется от 3.6 до 1050 (в среднем, 14). Эти цифры существенно превышают соответствующий показатель для «нормальных» осадков (не выше 3). В данном случае кремнезем поступал в область седиментации не только в составе обломочного терригенного материала, но также из дополнительных источников. Таковыми могли быть биогенное вещество и/или гидротермальные растворы. С учетом регионального распространения кремнистых отложений и отсут-

ствия здесь явных признаков вулканизма, вклад биогенной компоненты представляется более существенным.

Минеральный состав марганцевых пород. Марганцевые породы представляют собой микрозернистые образования с тонкослоистой и линзовидно-полосчатой текстурой, аналогичной текстуре вмещающих их сланцев. Главными минералами марганцевых пород являются кварц, родохрозит, сидерит, спессартин, пироксмангит и шамозит. В качестве второстепенных и аксессуарных фаз диагностированы пирит, гематит, магнетит, ильменит, пиррофанит, кутнагорит, кальцит, тефроит, циркон, фриделит, стильпномелан, мусковит, клинохлор, альбит, апатит, монацит, ксенотим, Вi–Те фаза. В породах широко развито тонкодисперсное углеродистое вещество, а в родохрозитовой матрице – реликты первичных оксидов марганца, которые не удалось диагностировать до вида. Среди гипергенных минералов диагностированы кварц, гетит, вернадит, бернессит и тодорокит.

По соотношению главных минералов среди марганцевых пород выделяются три разновидности, сложенные: 1) сидеритом, родохрозитом, шамозитом и кварцем ± кутнагорит, кальцит, магнетит, пирит, клинохлор и стильпномелан; 2) спессартином, родохрозитом и кварцем ± гематит и шамозит; 3) родохрозитом, спессартином, пироксмангитом и кварцем ± тефроит, фриделит, клинохлор, пиррофанит и пирит. Эти породы слагают самостоятельные залежи и не встречаются совместно в пределах единого пласта. Первая разновидность – самая распространенная в изученном районе, две других известны лишь в единичных проявлениях.

Среди породообразующих минералов наибольший интерес представляют карбонаты – главные концентраторы железа и марганца. Морфология индивидов карбонатов свидетельствует об их постседиментационном происхождении. Карбонаты представлены изометричными зернами или хорошо ограненными кристаллами ромбоэдрической формы. Ядра кристаллов, как правило, имеют пойкилитовое строение, содержат многочисленные включения кварца, гематита, хлорита, спессартина и других минералов.

По химическому составу карбонаты подразделяются на три изоморфные серии: полный ряд родохрозит–сидерит, ограниченный (с разрывом в центральной части) ряд родохрозит–кальцит и ограниченный со стороны марганцевого члена ряд кутнагорит–доломит–анкерит. Развитие карбонатов подчиняется четким закономерностям. В ассоциации с гематитом (минералом Fe^{3+}) образуется только родохрозит. В ассоциациях же, где главным носителем железа является не гематит, а шамозит (минерал Fe^{2+}), установлен весь спектр Mn–Fe карбонатов. Соотношение Mn/(Mn+Fe) в карбонатах здесь в первом приближении коррелирует с концентрациями этих элементов в породах. Однако в деталях распределение железа и марганца более сложное. В карбонатах часто хорошо проявлена зональность. Причем в смежных слоях породы она может быть разнонаправленной. В одних случаях внутренняя часть кристаллов имеет существенно марганцевый состав ($Mn_{0.93}Mg_{0.03}Ca_{0.01}Fe_{0.03}CO_3$), а кайма обогащена железом ($Mn_{0.50}Mg_{0.05}Ca_{0.04}Fe_{0.42}CO_3$), в соседних слоях наблюдается обратная картина – ($Mn_{0.16}Mg_{0.03}Ca_{0.03}Fe_{0.79}CO_3 \rightarrow (Mn_{0.49}Mg_{0.05}Ca_{0.05}Fe_{0.41}CO_3$). Интересно, что в обоих вариантах итоговый состав карбоната практически одинаков с почти равными пропорциями марганца и железа. Причем, отношение Mn/(Mn+Fe) во внешних зонах кристаллов ближе к среднему по породе, чем в их ядрах. Следовательно, на поздних стадиях минералообразования за счет локальной миграции компонентов в поровом растворе существовавшая изначально разница в составе карбонатов отчасти нивели-

ровалась. Но этот процесс не завершается полностью, и карбонаты из смежных слоев различаются по составу и, как правило, сохраняют зональность.

Mn–Fe карбонаты всегда содержат в своем составе кальций. Кроме того, в участках с повышенным содержанием кальция в породе дополнительно к Mn–Fe карбонатам кристаллизуются кальцит или чаще кутнагорит.

Таким образом, в марганцевых породах установлены несколько карбонатных фаз, что типично для марганцевых отложений, локализованных среди углеродистых осадков [Юдович, Кетрис, 1988].

Величины $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$ в изученных породах (–11.9 до –30.4 ‰) указывают на образование карбонатов за счет углекислоты, выделяемой при микробном окислении органического вещества в толще осадка на стадии диагенеза осадочной породы.

Генетическая интерпретация результатов. Изученные породы представляют собой слабометаморфизованные металлоносные осадки. Накопление железа и марганца происходило сингенетично с формированием терригенно-кремнистых отложений. Причем рудогенез осуществлялся на фоне обогащения вмещающих пород и отчасти железо-марганцевых осадков рассеянным органическим веществом. Образование таких отложений происходит в относительно замкнутых участках морского дна (впадинах-ловушках), где периодически возникают стагнированные (бескислородные) обстановки. Современным примером подобных акваторий могут служить впадины Балтийского моря [Huckriede, Meischner, 1996; Емельянов, 2011].

В исходные осадки железо и марганец могли поступать из разных источников: привноситься гидротермальными растворами различной природы, иловыми диагенетическими водами, речными стоками и т.п. В случае с рудопроявлениями Полярного Урала нельзя отдать предпочтение какому-либо одному из перечисленных выше источников. Тем не менее, необходимо отметить следующее. Изучение марганцевоносных илов во впадинах Балтийского моря [Емельянов, 2011] показывает, что ресурсов железа и марганца, мобилизуемых в процессе диагенеза «нормальных» (с кларковыми концентрациями железа и марганца) осадков с органическим веществом ($\text{C}_{\text{орг}}$), вполне достаточно для формирования металлоносных залежей. Механизм диагенетической поставки марганца в самом общем виде таков. В толще осадка за счет реакции с органическим веществом марганец переходит в растворенное состояние ($\text{MnO}_2 + \text{C}_{\text{орг}} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{CO}_2$). Ионы Mn^{2+} диффундируют к поверхности осадка, где попадают в обогащенную кислородом придонную воду и, окисляясь, переходят в твердую фазу ($\text{Mn}^{2+} + \text{O}_2 \rightarrow \text{MnO}_2$). Новообразованные оксиды марганца накапливаются не только на поверхности дна, но и обогащают придонную взвесь, которая разносится по акватории и постепенно аккумулируется в депрессиях дна с более спокойным гидродинамическим режимом. По нашему мнению, диагенетическая модель может служить адекватной альтернативой гидротермально-осадочной модели, которую традиционно привлекают для реконструкции генезиса марганцевоносных метаосадков Полярного Урала и Пай-Хоя [Старикова, Завилейский, 2010].

Независимо от того, каковы были источники марганца и железа, концентрирование металлов и формирование металлоносных залежей происходило во впадинах-ловушках, где в силу биохимических процессов придонные воды лишены свободного кислорода. Такие условия благоприятны, с одной стороны, для образования углеродистых осадков, а с другой, для накопления растворенного марганца. Прерывание режима стагнации и аэрация бассейна способствуют образованию редокс-барьера, на котором осаждается растворенный марганец. Смена восстановительных условий на окислительные происходит, например, в период сильных штормов из-за «разгер-

метизации» впадины-ловушки и проникновением в нее кислородсодержащих вод соседних морей.

Таким образом, условия накопления углеродистых и марганецсодержащих осадков, вообще говоря, не совпадают. Первые формируются в режиме стагнации придонных вод, вторые – в периоды ее прекращения. Однако, периодическое изменение окислительно-восстановительных обстановок способствует появлению парагенетической ассоциации черных сланцев с марганцевоносными отложениями.

Наличие органического вещества предопределило восстановительный характер постседиментационных трансформаций металлоносного осадка. Изначально железо и марганец накапливались в оксидной форме. На стадии диагенеза оксиды марганца и железа взаимодействуют с ОВ, в результате чего образуются карбонаты. Такие реакции хорошо изучены. Так, если в породе присутствуют и марганец, и железо, то первым образуется родохрозит ($MnO_2 + C_{орг} \rightarrow MnCO_3$), а железо сохраняется в оксидной форме. При исчерпании марганца, но сохранении запаса органического вещества появляется возможность для кристаллизации сидерита ($Fe_2O_3 + C_{орг} \rightarrow FeCO_3$). Наличие сидерита свидетельствует не только об избыточных количествах органического вещества (источника CO_2) в осадке, но и о том, что его диагенез протекал в относительно изолированных условиях, при которых не было активного оттока углекислоты из системы. Итоговый же состав карбонатов зависит от локальных соотношений в исходных отложениях Mn, Fe и $C_{орг}$. Причем, как показали проведенные нами исследования, порода консервирует даже тончайшие особенности распределения химических элементов, варьирующие в пределах миллиметровых слоев осадка. За счет этого карбонаты из смежных участков могут различаться по составу. Образование силикатов марганца и железа также происходит на ранних ступенях литификации металлоносных отложений. Благоприятными предпосылками для этого служат исходная силикатная форма накопления металлов (Mn–Si, Fe–Si и/или Mn–Fe–Si гель), повышенные температуры, удаление из системы углекислоты.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 12-05-00308).

Литература

- Брехунов А. М., Островский Л. Я., Показаньев В. Н., Ильюшенков А. Я.* Марганцевоносность вулканогенно-осадочных и осадочных толщ Полярного Урала // Полярный Урал – стратегия освоения. Тр. 2-ой Полярно-Уральской научно-практ. конф. Тюмень-Салехард, 2004. С. 57–67.
- Емельянов Е. М.* Железо-марганцевый рудный процесс в Балтийском море // Литология и полезные ископаемые. 2011. № 3. С. 227–248.
- Силаев В. И.* Геохимия и минералогия карбонатного марганца на Полярном Урале // Литогенез и геохимия осадочных формаций Тимано-Уральского региона. Сыктывкар: Тр. ИГ КНЦ УрО РАН, 1994. С. 60–70.
- Старикова Е. В., Завилейский Д. И.* Геологическая позиция и вещественный состав фаненских марганцевых руд Лемвинской зоны Пай-Хоя (на примере рудопроявлений Нижнесиловской группы) // Литология и полезные ископаемые. 2010. № 4. С. 383–400.
- Юдович Я. Э., Керпус М. П.* Геохимия черных сланцев. Л.: Наука, 1988. 271 с.
- Huckriede H., Meischner D.* Origin and environment of manganese-rich sediments within black-shale basins // Geochimica at Cosmochimica Acta. 1996. Vol. 60. P. 1399–1413.