## Часть 3. МЕСТОРОЖДЕНИЯ ЧЕРНЫХ МЕТАЛЛОВ

А. И. Брусницын<sup>1</sup>, Е. Ф. Летникова<sup>2</sup>, И. Г. Жуков<sup>3</sup>, Е. В. Старикова<sup>1</sup> <sup>1</sup> – Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, brusspb@yandex.ru <sup>2</sup> – Институт геологии и минералогии СО РАН, г. Новосибирск <sup>3</sup> – Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс

### Геохимия редкоземельных элементов в марганцевоносных отложениях Уральского палеоокеана

Введение. В современном океане железо-марганцевые отложения различного генезиса (гидротермальные, гидрогенные, диагенетические) характеризуются разными типами спектров распределения редкоземельных элементов (РЗЭ) [Дубинин, 2006]. Используя эти сведения, мы оценили условия и механизмы образования марганцевых метаосадков Уральского палеоокеана.

Объекты исследования. В качестве эталонных выбраны две группы объектов, хорошо изученных в геологическом и минералогическом отношениях: 1) месторождения, приуроченные к железо-кремнистым и кремнистым отложениям девонских вулканогенных комплексов Южного Урала (Кызыл-Таш, Казган-Таш, Биккуловское, Северо- и Южно-Файзулинское) и 2) месторождения, локализованные в кремнистокарбонатных толщах палеозойских осадочных формаций Полярного Урала (Парнокское) и Пай-Хоя (Силовояхинская группа рудопроявлений). Во всех случаях минеральный состав марганцевых отложений преобразован процессами регионального метаморфизма. Однако, судя по петрографическим наблюдениям, химический состав исходных отложений не претерпел существенных изменений и отражает важнейшие черты состава исходного осадка.

По современным представлениям, рудоносные осадки всех месторождений образовывались при участии гидротермальных растворов, которые выносили на поверхность морского дна марганец и некоторые другие элементы. Однако, степень взаимосвязи рудогенеза с гидротермальными процессами в каждом случае разная. Самый простой сценарий реализовался на месторождениях Южного Урала: марганцевые залежи формировались либо непосредственно вблизи устья гидротермальных источников, либо на некотором (незначительном) удалении от них [Брусницын, Жуков, 2010]. В более сложной «двухступенчатой» модели, предложенной для Парнокского месторождения [Брусницын, Кулешов, 2011], растворы просачивались в относительно замкнутый участок морского бассейна, где периодически возникала стагнированная обстановка. В пределах данной впадины-ловушки марганец и другие гидротермальные элементы сначала концентрировались в растворенном состоянии, а затем при смене восстановительного режима на окислительный, переходили в осадок. Связь «гидротерма → рудные отложения» в данном варианте не столь непосредственна, как для месторождений Южного Урала. Наконец, рудопроявления Силовояхинской группы Пай-Хоя образовались в значительном пространственном отрыве от гипотетического гидротермального источника [Старикова, Завилейский, 2010].

**Результаты изучения** распределения РЗЭ в марганцевых породах (рудах) показали следующее.

Южный Урал. Спектры РЗЭ марганцевых пород из месторождений Южного Урала имеют однотипную конфигурацию (рис. а). Для них типичны невысокие содержания РЗЭ, отрицательная цериевая аномалия (Ce/Ce\* = 0.18–0.86) и, как правило, небольшой дефицит легких лантаноидов. Такой тип спектров РЗЭ является индикаторным для металлоносных осадков и железо-марганцевых корок, формирующихся путем осаждения вещества гидротермальных растворов [Мауnard, 2003; Дубинин, 2006]. Образующаяся при разгрузке гидротерм взвесь тонкодисперсных минералов железа и марганца активно сорбирует РЗЭ из окружающих придонных вод, и за счет этого наследует свойственный окисленной морской воде профиль распределения РЗЭ, главная черта которого – дефицит церия и легких РЗЭ. Это же соотношение РЗЭ сохраняется и в осадках, аккумулирующих гидротермальное вещество.

Концентрации РЗЭ связаны положительными корреляциями с концентрациями элементов-индикаторов литогенного вещества (Al, Ti, Zr, Nb, Hf, Th), т.е. помимо сорбции из морской воды еще одним источником РЗЭ в осадке был обломочный материал. Кроме того, концентрации РЗЭ обычно увеличиваются с ростом содержания железа (а также Ni, V и Cr) и фосфора, что в целом характерно для морских осадков.

Полярный Урал. Спектр РЗЭ марганцевых руд Парнокского месторождения (рис. б) содержит положительную цериевую аномалию (Ce/Ce\* = 1.76–1.80). Такая аномалия характерна для гидрогенных железо-марганцевых корок и конкреций, образующихся в окислительных условиях открытого океана на большом расстоянии от активных гидротермальных полей [Дубинин, 2006]. Появление положительной цериевой аномалии обусловлено тем, что растворенный в морской воде церий окисляется Ce<sup>3+</sup>  $\rightarrow$  Ce<sup>4+</sup>, катионы Ce<sup>4+</sup> сорбируются минералами железа и марганца быстрее, чем катионы остальных (трехвалентных) лантаноидов.

Наличие цериевой аномалии в рудах Парнокского месторождения может интерпретироваться двояко. Во-первых, возможно, что седиментация тонкодисперсных марганцевых минералов здесь происходила относительно медленно и вне областей прямого влияния гидротермальных процессов: на большом удалении от гидротермального источника и/или в периоды затухания его активности. Но этому объяснению противоречит низкое содержание в рудах РЗЭ, что не свойственно гидрогенным железо-марганцевым скоплениям. Во-вторых, наличие цериевой аномалии может быть обусловлено не столько медленной скоростью накопления и/или захоронения марганцевых минералов, сколько спецификой состава рудогенерирующей морской воды.

Положительная цериевая аномалия и, одновременно, обогащение марганцем характерны для вод замкнутых стагнированных бассейнов [Дубинин, 2006]. Разгрузка таких вод при их попадании в окислительные условия приводит к осаждению оксидов марганца, которые могут наследовать спектр РЗЭ исходных бескислородных вод. Если этот сценарий справедлив, то положительная цериевая аномалия может проявляться даже при относительно скоротечном образовании марганцевых отложений. Кроме того, она будет указывать на изначальное накопление растворенного марганца в анаэробных условиях. Концентрации РЗЭ в рудах Парнокского месторождения положительно коррелируют с содержаниями кремния и элементов-индикаторов литогенного вещества (Al, Ti, Hf, Nb, Th и Zr).

*Пай-Хой*. По содержанию РЗЭ карбонатные руды Пай-Хоя существенно отличаются от марганцевых пород остальных изученных месторождений (рис. б). В их спектрах



Рис. Нормализованные на сланец NASC средние составы РЗЭ в марганцевых породах Урала, в морской воде и железо-марганцевых скоплениях современного океана.

1–11 – месторождения Урала (в скобках – число анализов): 1 – Кызыл-Таш (17), 2 – Казган-Таш (6), 3 – Южно-Файзулинское (18), 4 – Северо-Файзулинское (2), 5–7 – Биккуловское (5 – южный участок (12), 6 – северный участок (3), 7 – марганцовистые туффиты южного участка (3)), 8–10 – Парнокское (8 – карбонатные руды западной зоны (5), 9 – карбонатные руды восточной зоны (6), 10 – карбонатно-силикатные руды западной зоны (21)), 11 – Силовояхинское (11); 12–17 – современные морские бассейны по [Дубинин, 2006]: 12 и 13 – морская вода бассейна Тиро, Средиземное море (12 – окисленная, 13 – восстановленная), 14 – гидротермальная железо-марганцевая корка поля ТАГ, Атлантический океан, 15 – гидротермальная железо-марганцевая корка Галапагосского центра спрединга, Тихий океан, 16 – средний состав гидрогенных железо-марганцевых корок Тихого океана; 17 – железо-марганцевые стяжения шельфа Баренцева моря.

РЗЭ отсутствует цериевая аномалия (Ce/Ce\* = 1.05), а по общей концентрации лантаноидов эти породы сопоставимы с эталонным сланцем NASC. Иными словами, распределение РЗЭ в данном случае не несет прямых свидетельств участия гидротермальных или гидрогенных процессов в формировании рудоносного осадка. Близкую конфигурацию имеют спектры РЗЭ марганцевых скоплений Балтийского, Баренцева, Белого морей. Предполагается [Дубинин, 2006], что подобные спектры отражают процессы диагенетического перераспределения вещества в поверхностном слое осадка.

С другой стороны, геологическая обстановка указывает на то, что для отложений Пай-Хоя нельзя полностью исключать возможность поставки гидротермального вещества (железа, марганца и др.). Но, в таком случае гидротермальный источник должен находиться на значительном расстоянии от области седиментации вещества, и рудоносный осадок должен накапливаться и/или захораниваться относительно медленно. Поэтому состав РЗЭ марганцевых отложений носит промежуточный характер между типичными гидротермальными и гидрогенными образованиями.

Заключение. Впервые для большой группы месторождений Урала получены данные о содержании в марганцевых породах (рудах) редкоземельных элементов. Эти данные, в целом, не противоречат предложенным ранее геологическим моделям образования изученных объектов и дополнительно подтверждают их независимыми аргументами. Наиболее полное соответствие геологической и геохимической информации установлено для месторождений, связанных с вулканогенными комплексами Южного Урала. Залежи этих месторождений однозначно являются продуктами развития субмаринных гидротермальных систем. В то же время спектры РЗЭ в марганцевых породах осадочных формаций допускают разную интерпретацию. Взятые сами по себе они могут служить обоснованием не только гидротермально-осадочной, но и иных моделей генезиса марганцевых отложений. В рудах Парнокского месторождения состав РЗЭ согласуется с представлениями о стагнированном бассейне, как промежуточном коллекторе марганца. Но изначально гидротермальный источник марганца здесь удается подтвердить лишь дополнительными геологическими и геохимическими данными [Брусницын, Кулешов, 2011]. Для рудопроявлений Пай-Хоя ситуация более неопределенная, и условия образования этих объектов требуют дальнейшего изучения. Все это, с одной стороны, стимулирует поиск новых аргументов в пользу гидротермально-осадочной гипотезы, а с другой, заставляет внимательно рассмотреть альтернативные варианты.

#### Литература

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

Брусницын А. И., Кулешов В. Н. Геохимия рудоносных отложений Парнокского железомарганцевого месторождения (Полярный Урал) // Металлогения древних и современных океанов–2011. Рудоносность осадочно-вулканогенных и гипербазитовых комплексов. Миасс: ИМин УрО РАН, 2011. С. 97–104.

Дубинин А. В. Геохимия редкоземельных элементов в океане. М.: Наука, 2006. 359 с.

Старикова Е. В., Завилейский Д. И. Геологическая позиция и вещественный состав фаменских марганцевых руд лемвинской зоны Пай-Хоя (на примере рудопроявлений Нижнесиловояхинской группы) // Литология и полезные ископаемые. 2010. № 4. С. 383–400.

*Maynard J. B.* Manganiferous sediments, rocks and ores // Treatise on Geochemistry. Vol. 7. Sediments, diagenesis, and sedimentary rocks, 2003. P. 289–308.

### П. С. Калугин, А. И. Брусницын

Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург kalugin-geo@mail.ru

# Новые данные о минералогии марганцевых руд Парнокского месторождения, Полярный Урал

Парнокское железо-марганцевое месторождение расположено на Полярном Урале в 80 км к востоку от г. Инта. Оно было открыто в 1987 году и в настоящее время относится к числу наиболее изученных марганцевых месторождений России [Шишкин, Герасимов 1995; Герасимов и др. 1999; Герасимов, 2000; Зыкин 2004; Брусницын, Кулешов, 2011]. Однако, постоянно проводимые горные работы поставляют новый каменный материал, что позволяет уточнить и дополнить сведения о минеральком составе руд. В данной работе приводится информация о минералах, открытых на месторождении в период 2008–2011 гг.

Месторождение приурочено к палеозойским осадочным толщам Лемвинской структурно-формационной зоны, сформированным в морском бассейне в обстановке пассивной континентальной окраины [Шишкин, Герасимов, 1995]. Железные и марганцевые руды представлены морскими осадками, преобразованными процессами регионального метаморфизма и затем гипергенеза. Рудовмещающими породами являются пелитоморфные известняки, углисто-глинисто-известковистые и углистокремнисто-известковистые сланцы. Руды слагают стратиформные тела пластообразной и лентовидной формы. Размер отдельных пластов составляет от 0.5 до 2 м по мощности и до 100 м по простиранию. Сближенные пласты группируются в залежи мощностью до 20 м и протяженностью до 400 м. В современном эрозионном срезе рудная толща обнажается на нескольких участках: Магнитный-1 и -2, Усть-Пачвожский, Восточный-1, -2, -3 и -4. Одной из задач наших исследований являлось сопоставление минерального состава руд каждого из перечисленных участков.

Были изучены марганцевые руды, неизменные гипергенными процессами. Это плотные, мелкозернистые породы, линзовидно-слоистой, полосчатой, стилолитовой, пятнистой, массивной текстуры. Структуры руд чаще всего тонкозернистые, комковатые, спутано-волокнистые, реже мозаичные, гетерогранобластовые. В составе руд диагностировано 43 минерала (табл.).

Главными минералами являются гаусманнит, тефроит, сонолит, аллеганит, риббеит, спессартин, родонит, кариопилит, кальцит и родохрозит, остальные относятся к второстепенным и акцессорным фазам. В ходе проведенного исследования впервые установлено 11 минералов. Кроме указанных в таблице, В. И. Силаев [2008] отмечает в составе руд еще несколько редких минералов марганца. Однако, автор не приводит для этих минералов каких-либо диагностических характеристик, и вопрос об их присутствии на месторождении остается открытым.

Примечание. В таблице не приведены гипергенные минералы и минералы вмещающих пород. Участки месторождения: М1 – Магнитный-1, М2 – Магнитный-2, УП – Усть-Пачвожский, В1–3 – Восточный-1, -2, -3, В4 – Восточный-4. Жирным шрифтом выделены породообразующие минералы, курсивом – минералы, впервые обнаруженные на месторождении в ходе данного исследования. Знак вопроса поставлен у минерала, диагностика которого нуждается в уточнении. Звездочкой отмечены минералы, представленные марганцевыми разновидностями.

Таблица

) f		x	Участки					
JN≌	Минерал	Формула	M1	M2	УП	B1-3	B4	
1	Акантит	Ag <sub>2</sub> S	+					
2	Алабандин	MnS	+	+				
3	Галенит	PbS	+	+		+	+	
4	Сфалерит	ZnS		+				
5	Пирит	FeS <sub>2</sub>				+		
6	Миллерит	NiAs	+	+		+		
7	Кварц	SiO <sub>2</sub>	+	+	+	+	+	
8	Рутил	TiO <sub>2</sub>	+					
9	Пирофанит	MnTiO <sub>3</sub>	+			+		
10	Гаусманнит	$Mn^{2+}Mn^{3+}O_4$	+					
11	Якобсит	FeMn <sup>3+</sup> <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	+					
12	Магнетит	$Fe^{2+}Fe^{3+}_{2}O_{4}$	+					
13	Пирохроит	Mn(OH) <sub>2</sub>	+					
14	Тефроит	Mn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	+	+	+	+		
15	Сонолит	$Mn_9(SiO_4)_4(OH)_2$	+	+	+			
16	Аллеганит	$Mn_5(SiO_4)_2(OH)_2$	+	+				
17	Риббеит	$Mn_5(SiO_4)_2(OH)_2$	+	+				
18	Циркон	ZrSiQ <sub>4</sub>		+		+		
19	Спессартин	$Mn_3Al_2(SiO_4)_3$		+	+			
20	Гагеит	$Mn_{42}(Si_{16}O_{54})(OH)_{40}$						
21	Алланит-Се	$(CaCe)Al_3(Si_2O_7)(SiO_4)(OH)$				+		
22	Манганаксинит	$Ca_2MnAl_2(BSi_4O_{15})(OH)$			+	+		
23	Родонит	$CaMn_4(Si_5O_{15})$				+	+	
24	Пироксмангит	$\frac{Mn_2(Si_2O_{21})}{Mn_2(Si_2O_{21})}$						
25	Кариопилит	$\frac{Mn_{1}(Si_{1}O_{21})}{Mn_{5}(Si_{4}O_{10})(OH)_{6}}$		+	+	+		
26	Бементит	$Mn_7(Si_6O_8)(OH)_8$	+					
27	Фриделит	$Mn_8(Si_6O_8)(OH)_{10}$	+	+	+	+		
28	Пиросмалит-Мп ?	$Mn_8(Si_6O_8)(OH)_{10}$	+					
29	Келлиит	$Mn_2Al(SiAlO_5)(OH)_4$	+	+				
30	Пеннантит	$Mn_5Al(Si_3Al)_4O_{10}(OH)_8$	+	+				
31	Клинохлор*	$(Mg,Mn)_5Al(Si_3Al)_4O_{10}(OH)_8$	+	+		+		
32	Парсеттенсит	$KMn_7(AlSi_9O_{24})(OH)_6 \cdot nH_2O$	+	+	+	+		
33	Стильпномелан*	K(Fe <sup>2+</sup> ,Mn,Al) <sub>8</sub> (Si,Al) <sub>12</sub> (O,OH) <sub>27</sub> 2H <sub>2</sub> O	+		+	+	+	
34	Неотокит	$Mn(SiO_3) \cdot nH_2O$	+					
35	Цельзиан	$Ba(Al_2Si_2O_8)$		+		+		
36	Альбит	$Na(AlSi_3O_8)$	+	1	+			
37	Кальцит*	(Ca,Mn)CO <sub>3</sub>	+	+	+	+	+	
38	Родохрозит	MnCO <sub>3</sub>	+	+	+	+	+	
39	Сидерит*	(Fe,Mn)CO <sub>3</sub>					+	
40	Кутнагорит	$CaMn(CO_3)_2$	+	+	+	+		
41	Барит	BaSO <sub>4</sub>	+			+		
42	Апатит	$Ca_5(PO_4)_3(OH)$	+			+		
43	Монацит	Ce(PO <sub>4</sub> )				+	+	

# Минералы марганцевых руд Парнокского месторождения

Главные особенности минерального состава марганцевых руд были охарактеризованы в предыдущих работах [Герасимов и др., 1999; Герасимов, 2000]. Поэтому здесь мы остановимся только на описании новых находок.

Минеральный состав марганцевых пород изучался оптическим, электронномикрозондовым и рентгенофазовым методами. Оптические свойства минералов определены на оптическом микроскопе системы Leica Microsystem CMS Cmbh. Микрозондовые анализы проводились в ресурсном центре микроскопии и микроанализа СПбГУ на электронном микроскопе Qanta 200 3D, аналитики С. Ю. Янсон, П. С. Калугин, А. И. Брусницын. Рентгенографические исследования выполнялись в лаборатории рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа кафедры кристаллографии геологического факультета СПбГУ на дифрактометре ДРОН-2 с  $Cu_{Ka}$ -излучением, по стандартной методике, аналитики П. С. Калугин и А. И. Брусницын. Акантит, миллерит, ругил, алланит и монацит в рудах диагностированы только с помощью микрозондового анализа. Присутствие пиросмалита-Мп предполагается на основе результатов рентгенофазового анализа. Остальные минералы установлены несколькими методами.

Риббеит встречается в ассоциации с родохрозитом, аллеганитом и тефроитом. Минерал представлен очень мелкими (порядка 10 мкм) плохо сформированными зернами изометричной формы, которые образуют в родохрозитовой матрице сгуст-кообразные выделения (глобули, комки). Цвет в образце ярко-розовый или бежево-розовый; в шлифах бесцветный, иногда бледный розовато-бежевый,  $n_m \approx 1.75$ ,  $n_g - n_p \approx 0.035$ . Микрозондовый анализ риббеита (мас. %: SiO<sub>2</sub> 25.13, MnO 73.04, сумма 98.17) соответствует формуле Mn<sub>4.97</sub>(Si<sub>2.02</sub>O<sub>8</sub>)(OH)<sub>2</sub>. По составу риббеит не отличим от аллеганита. Однако дифрактограммы этих минералов весьма индивидуальны (рис.), и позволяют диагностировать их даже в срастаниях с родохрозитом и друг другом. Полученные нами рентгеновские отражения риббеита и аллеганита по положению пиков и их интенсивностям близки к эталонным данным (карточки JCPD № 40-0491 и 25-1184 соответственно).

Фриделит является характерным второстепенным минералом на месторождении. Он образует изометричные пятна, реже слагает линзовидные скопления или наблюдается в виде прожилков. Окраска фриделита в образце светлая желто-бежевая. В шлифах минерал светло-желтый,  $n_m \approx 1.65$ ,  $n_g - n_p \approx 0.025$ . Химический состав фриделита следующий (мас. %): SiO<sub>2</sub> 35.16, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.20, FeO 1.50, MnO 51.46, Cl 0.80; кристаллохимическая формула минерала – (Mn<sub>7.43</sub>Fe<sub>0.21</sub>Al<sub>0.24</sub>)<sub>7.88</sub>(Si<sub>6.00</sub>O<sub>15</sub>)(OH<sub>1.77</sub>Cl<sub>0.23</sub>). Диагностические линии дифрактограммы (d, A/I): 7.19/90, 3.59/70, 2.86/60, 2.55/100, 2.40/30, 2.11/40, 1.98/20, 1.73/30, 1.67/60, 1.63/30.

Келлиит представлен мелкими (0–20 мкм по удлинению) пластинчатыми зернами, ассоциирующими либо с пирохроитом, гаусманитом и родохрозитом, либо с родохрозитом, тефроитом и гуммитами (риббеитом, аллеганитом, сонолитом). Минерал имеет коричневато-желтую окраску, плеохроизм не наблюдался, погасание прямое;  $n_m \approx 1.65$ ,  $n_g - n_p \approx 0.006 - 0.008$ . Есть спайность в одном направлении. Средний химический состав келлиита (мас. %): SiO<sub>2</sub> 17.93, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 29.08, FeO<sup>общ</sup> 0.98, MnO 39.72, MgO 1.60, H<sub>2</sub>O<sup>выч</sup> 10.76, сумма 100.07. Рассчитанная на основе этих цифр кристаллохимическая формула келлиита имеет вид: (Mn<sub>1.90</sub>Mg<sub>0.13</sub>)<sub>2.03</sub>(Al<sub>0.94</sub>Fe<sub>0.05</sub>)<sub>0.99</sub>[(Si<sub>1.01</sub>Al<sub>0.99</sub>)<sub>2.00</sub>O<sub>5</sub>](OH)<sub>4</sub>. На дифрактограммах образцов, содержащих келлиит, присутствуют важнейшие диагностические пики этого минерала с межплоскостными расстояниями 7.00 и 3.50 A (см. рис.).



Рис. Фрагменты порошковых дифрактограмм минеральных агрегатов с аллеганитом и риббеитом.

Цифрами над пиками обозначены межплоскостные расстояния в А. Минералы: Рдх – родохрозит, Ке – келлиит, Алл – аллеганит. Неподписанные пики на верхней дифрактограмме соответствуют аллеганиту, на нижней – риббеиту.

Пеннантит. Марганцевые хлориты – характерные второстепенные минералы парнокских руд. Однако, до сих пор в приводимых анализах магний преобладал над марганцем, и такой минерал справедливо относили к марганцевым клинохлорам [Герасимов и др., 1999]. Нами установлен хлорит, состав которого соответствует пеннантиту, где марганец преобладает над магнием (мас. %): SiO<sub>2</sub> 23.87, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 19.01, FeO 3.00, MnO 37.56, MgO 5.30, сумма 88.74; кристаллохимическая формула – Mn<sub>3.60</sub>Mg<sub>0.90</sub>Fe<sub>0.28</sub>Al<sub>1.24</sub>)<sub>6.02</sub>[(Si<sub>2.70</sub>Al<sub>1.30</sub>)<sub>4.00</sub>O<sub>10</sub>](OH)<sub>8</sub>.

Сидерит ранее отмечался в составе железных руд месторождения [Герасимов и др., 1999]. Нами этот минерал найден в марганцевых рудах участка Восточный-4. Минерал представлен сферолитовыми агрегатами размером около 1 мм, ядро которых сложено марганцевым кальцитом ( $Ca_{0.6}Mn_{0.3}Fe_{0.1}$ ) $CO_3$ , а края – марганцевым сидеритом ( $Fe_{0.6}Mn_{0.4}$ ) $CO_3$ .

Таким образом, проведенные исследования расширяют и уточняют минеральный состав марганцевых руд Парнокского месторождения. Кроме того, установлено распределение минералов в рудах различных участков (см. табл.). Все эти данные представляют не только научный интерес, но и могут быть использованы при экономической оценке месторождения и разработке технологии обогащений руд.

### Литература

Брусницын А. И., Кулешов В. Н. Геохимия рудоносных отложений Парнокского железомарганцевого месторождения (Полярный Урал) // Металлогения древних и современных океанов-2011. Рудоносность осадочно-вулканогенных и гипербазитовых комплексов. Миасс: ИМин УрО РАН, 2011. С. 97-104.

Герасимов Н. Н., Наседкина В. Х., Онищенко С. А., Шишкин М. А. Минеральный состав руд Парнокского железо-марганцевого месторождения (Полярный Урал) // Геология рудных месторождений, 1999. № 1. С. 84–96.

*Герасимов Н. Н.* Геологическое строение и генезис Парнокского железо-марганцевого месторождения (Полярный Урал). Автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. М.: МГУ, 2000. 24 с.

Зыкин Н. Н. Геологическое строение и генезис Парнокского железо-марганцевого месторождения (Полярный Урал) // Вестник МГУ. Серия 4: Геология. 2004. № 2. С. 40–49.

*Силаев В. И.* Механизмы и закономерности эпигенетического марганцевого минералообразования. Екатеринбург: Уро РАН, 2008. 386 с.

Шишкин М. А., Герасимов Н. Н. Парнокское железо-марганцевое месторождение (Полярный Урал) // Геология рудных месторождений. 1995. № 5. С. 445–456.

## Е. В. Старикова

Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург starspb@mail.ru

### Новое проявление силикатных марганцевых пород на Пай-Хое

Изучение марганецсодержащих пород Пай-Хоя проводится в рамках исследования фаменской марганценосной формации, перспективной на обнаружение промышленных скоплений марганцевых руд по данным геологосъемочных работ. В 2010 г. в нижнем течении р. Силова-Яха в районе устья ручья Нядэйяха автором совместно с д.г.-м.н. А. И. Брусницыным было установлено проявление силикатных марганцевых пород. Это второй объект с редкими силикатами марганца на Пай-Хое.

Проявление представляет собой выход пологозалегающей слабодислоцированной толщи глинисто-карбонатно-кремнистых сланцев громашорской свиты (D<sub>3</sub>gr), содержащей прослои и линзы марганцевых пород. Оруденение прослежено по дискретным выходам на расстояние около 200 м. Рудовмещающими являются волнисто-слоистые сланцеватые породы, сложенные переслаиванием разноокрашенных слоев желтого, кремового, коричневого, серого до черного цвета, различающихся преобладанием карбонатного или кремнистого материала и примесью глинистой и углеродистой составляющих. Сланцы местами пиритизированы и интенсивно обохрены, содержат послойные и секущие кварцевые и кварц-карбонатные прожилки. Особенностью данного проявления является отсутствие в рудовмещающем разрезе красноцветных яшмовидных силицитов, обычно слагающих кровлю сланцевой толщи громашорской свиты. Именно с горизонтом яшмоидов связаны многочисленные проявления карбонатных и карбонатно-силикатных марганцевых пород на территории юго-восточного и центрального Пай-Хоя. Описываемое проявление, вероятно, принадлежит тому же возрастному интервалу (фаменский ярус верхнего девона), имеющему на данном участке отличные литологические характеристики.

Обогащенные марганцем породы образуют невыдержанный пласт, согласный с вмещающей толщей. Видимая мощность рудной зоны 0.4–0.8 м. Она представлена серией прослоев и линз кварц-родохрозитовых (кварц-кутнагоритовых ± силикаты марганца) пород, разобщенных прослоями кварц-кальцитового состава. Марганцевые

породы представляют собой плотные тонкослоистые образования, покрытые корками оксидов Fe и Mn (3–5 мм) буро-черного цвета, благодаря которым они выделяются на выветрелой поверхности рудной зоны. Мощность как рудных, так и безрудных прослоев составляет 5–10 см, но местами марганецсодержащие слои достигают 40 см, практически нацело слагая рудную зону.

В южной и центральной части проявления в составе рудной зоны обнаруживаются существенно кварц-карбонатные породы мелкозернистые, тонкослоистые (мощность отдельных слойков 1–5 мм) коричневато-серого цвета, участками с вкраплениями пирита. Породы местами разбиты тонкими (до 1 см) секущими кварцевыми прожилками. Эти разновидности марганцевых пород наиболее распространены в составе проявления.

На северном фланге проявления установлены силикатные разновидности, образующие маломощную (0.4 м) линзу протяженностью около 5 м среди существенно кварц-родохрозитовой и кварц-кальцитовой зоны. Выделения марганцевых силикатов слагают удлиненно-линзовидные тела плотной тонкослоистой текстуры размером около 10?30–20?50 см, сложенные белыми, кремовыми, коричневыми и розовыми до ярко-малиновых прослоями мощностью от 2 до 20 мм.

Минеральный состав марганцевых пород изучался оптическим, электронномикроскопическим и рентгенофазовым методами. Микрозондовые исследования проводились в «Ресурсном центре микроскопии и микроанализа» СПбГУ на электронном микроскопе TM 3000 Tabletop Microscope Hitachi (Япония) с энергодисперсионным микроанализатором Swift ED 3000 (Oxford Instruments, Англия) (аналитики Е. В. Старикова, Е. В. Васильева). Рентгенографическое изучение выполнялось в рентгеновской лаборатории кафедры кристаллографии СПбГУ на дифрактометре ДРОН-2 (условия съемки: Си<sub>ка</sub>-излучение, скорость вращения гониометра 0.5– 2°/мин., внутренний эталон – кварц).

Минералогическими исследованиями в составе силикатных марганцевых пород установлены главные породообразующие минералы – пироксмангит, фриделит, тефроит, сонолит и родохрозит, второстепенные – клинохлор и кварц и акцессорные – алабандин, пирит, галенит, сфалерит, кобальтин и барит. Среди вмещающих силикатную минерализацию карбонатных марганцевых пород диагностированы родохрозит, кутнагорит, кальцит, анкерит и сидерит.

Пироксмангит наиболее распространен. В ассоциации с родохрозитом и фриделитом он формирует слойки кремового, розовато-коричневого цвета мощностью около 1–2 см, реже совместно с кварцем образует бледно-розовые линзовидные выделения либо слагает ярко-малиновые мономинеральные агрегаты в окаймлении существенно кварцевых обособлений изометричной или линзовидной формы. В составе пироксмангита обычным примесным компонентом является магний (1.31–1.71 мас. % MgO), кальций не установлен. Эмпирическая формула имеет вид:  $Mn_{6.61}Mg_{0.38}(Si_{7.01}O_{21.01})$ . Главные пики ( $I_{OTH} \ge 10$ ) на рентгенограмме пироксмангита (обр. 4300/12-2) (d, A/Iотн): 6.69/10, 4.74/30, 3.465/14, 3.340/20, 3.181/23, 3.141/45, 3.033/22, 3.013/25, 2.968/100, 2.677/50, 2.648/40, 2.613/30, 2.506/15, 2.462/10, 2.211/30, 2.187/48, 2.126/10.

Фриделит встречается в виде небольших мономинеральных линзовидных темно-коричневых полупрозрачных агрегатов размером до 4?10 мм. Более распространены прослои бежево-коричневого цвета мощностью до 2 см, обычно сложенные смесью фриделита с родохрозитом и пироксмангитом, тефроитом и сонолитом. В составе минерала обычно фиксируется примесь магния (0.87–2.11 мас. % MgO), иногда – железа (до 2.57 мас. % FeO). Содержания хлора варьируют от 0.97 до 3.02 мас. %. При расчете кристаллохимической формулы часто отмечается небольшой избыток кремния (0.02–0.15 ф.е.):  $Mn_{7.10}Mg_{0.52}Fe_{0.36}(Si_{6.02}O_{15.02})(Cl_{0.70}OH_{9.30})$ . Главные пики ( $I_{oTH} \ge 10$ ) на рентгенограмме фриделита (обр. 4300/13-1) (d, A/IoTH): 11.7/10, 7.20/100, 3.607/70, 2.863/60, 2.554/50, 2.395/20, 2.115/30, 1.970/10, 1.735/25, 1.674/30, 1.628/25.

*Тефроит* встречен в виде прослоев пепельно-серого цвета мощностью до 3 см массивной или тонкополосчатой текстуры, в которых он ассоциирует с родохрозитом, реже – сонолитом или фриделитом. Тонкая (1–2 мм) слоистость таких агрегатов создается за счет обособления существенно тефроитовых серых и родохрозитовых бледных кремово-розовых слойков. В некоторых образцах в составе тефроитсодержащих прослоев встречены линзовидные или изометричные обособления размером до 0.7?1.5 см, сложенные уникальным прозрачным тефроитом темно-серого цвета. В составе минерала зафиксирована примесь магния (2.75–3.38 мас. % MgO), железа (3.51–3.90 мас. % FeO), иногда – титана (максимально 1.47 мас. % TiO<sub>2</sub>):  $Mn_{1.70}Mg_{0.13}Fe_{0.10}Ti_{0.04}(Si_{1.03}O_{4.08})$ . Главные пики ( $I_{\rm отн} \ge 10$ ) на рентгенограмме тефроита (обр. 4300/13-3) (d, A/Iorh): 4.04/10, 3.622/60, 3.124/12, 2.860/90, 2.691/30, 2.603/70, 2.556/100, 2.444/30, 2.358/16, 2.330/14, 2.230/10, 1.808/70, 1.800/40, 1.728/15, 1.699/17, 1.685/23, 1.651/20, 1.637/12, 1.561/30, 1.536/25.

Сонолит в изученных породах встречается в ассоциации с тефроитом, фриделитом и родохрозитом, обычно в составе линзовидных агрегатов, окаймляющих существенно тефроитовые слойки либо развивающихся по периферии зональных кварцевых обособлений, центральная часть которых сложена кварцем, переходящим в розовую кварц-пироксмангитовую породу и сменяющуюся ярко-малиновым пироксмангитовым агрегатом. Сонолитсодержащие породы имеют характерный сиреневый оттенок и варьируют по цвету в зависимости от примеси тефроита (серая окраска), фриделита (коричневая) и родохрозита (кремовая). Изредка в их составе устанавливаются мономинеральные выделения сонолита неправильных извилистых очертаний размером до 0.3? 1.5 см. Такие обособления имеют насыщенную сиреневую окраску и полупрозрачны. В составе сонолита постоянно присутствует примесь магния (1.32-2.50 мас. % MgO), редко – железа (до 1.72 мас. % FeO). Эмпирическая формула минерала:  $Mn_{8.71}Mg_{0.29}(Si_{4.00}O_{16})(OH)_2$ . Главные пики ( $I_{oth} \ge 10$ ) на рентгенограмме сонолита (обр. 4300/12-3) (d, A/Iотн): 3.883/15, 3.620/50, 3.355/25, 2.856/100, 2.697/50, 2.656/45, 2.610/50, 2.557/10, 2.497/20, 2.466/25, 2.445/20, 2.362/20, 2.344/18, 2.171/12, 2.004/18, 1.806/70, 1.771/25, 1.743/15, 1.693/12, 1.684/14, 1.604/10, 1.561/30, 1.543/28.

Клинохлор установлен рентгенографическим и микрозондовым анализом; из-за малого содержания макроскопически не идентифицируется. Он наблюдается в ассоциации с другими породообразующими силикатами в виде небольших (до 0.2 мм) чешуйчатых агрегатов, заполняющих интерстиционное пространство. В химическом составе клинохлора постоянно фиксируется примесь марганца (около 12 мас. %, до 20.78 мас. % MnO), иногда – железа (до 2.54 мас. % FeO): (Mg<sub>4.01</sub>Mn<sub>0.86</sub>Fe<sub>0.12</sub>)<sub>4.99</sub> Al<sub>1.01</sub>(Si<sub>3.01</sub>Al<sub>0.99</sub>O<sub>10.01</sub>)(OH)<sub>8</sub>. Из-за низкого содержания клинохлора, на рентгенограммах большинства образцов фиксируется только наиболее интенсивный рефлекс минерала с d = 7.1–7.2 A.

Акцессорная рудная минерализация (*алабандин, пирит, галенит, сфалерит, кобальтин*) наблюдается в виде одиночных рассеянных в породе зерен размером первые микрометры, обычно без огранки. Наиболее крупные выделения (до 0.2 мм)

свойственны алабандину, пириту и сфалериту. *Барит* встречен в виде мельчайших зерен (2–5 мкм) и в составе тонких (5 мкм? 1–2 см) прожилков.

Карбонаты марганца и железа наиболее распространены в южной и центральной частях проявления. Они образуют тонкослоистые породы серого и серокоричневого цвета. Рентгенографическими исследованиями в их составе в качестве породообразующих диагностированы *родохрозит* и *кутнагорит*, второстепенных – *кальцит, анкерит* и *сидерит*. В силикатных ассоциациях присутствует только родохрозит, в составе которого фиксируется незначительная примесь кальция (0.02– 0.13 ф.е.), реже – магния (до 0.05 ф.е.).

Таким образом, минералогическое исследование марганцевых пород проявления выявило некоторые особенности, которые вместе с фактом локализации пород вне яшмового горизонта, марганценосного на значительной территории, свидетельствуют о специфических условиях их накопления. Прежде всего, обращает на себя внимание низкокальциевый состав силикатных пород: этот элемент присутствует только в виде незначительной примеси в родохрозите и не фиксируется в составе силикатов, в том числе пироксмангита. Видимо, этим можно объяснить отсутствие в изученных породах родонита – обычно наиболее распространенного члена силикатных марганцевых ассоциаций. В то же время, вмещающие карбонатные марганцевые породы содержат значительное количество кальция в составе кутнагорита, анкерита и кальцита. Вероятно, обособление в пределах одного тела двух контрастных марганцевых ассоциаций – силикатной низкокальциевой и карбонатной высококальциевой – обусловлено различной формой накопления рудного вещества. Очевидно, протолитом для силикатных ассоциаций явились скопления Mn-Si-геля, а карбонатных – смесь гидроксидных форм рудных элементов с фоновым карбонатным веществом, диагенетические преобразования которой привели к кристаллизации Mn-Fe-Caкарбонатов.

## Л. Я. Кабанова

Институт минералогии УрО РАН, Южно-Уральский государственный университет, г. Muacc kablar@mineralogy.ru

# Петрографические особенности вмещающих пород марганцевых месторождений Учалинской зоны (Южный Урал)

В пределах Учалинской зоны на Южном Урале в полосе протяженностью около 30 км и шириной до 1.5–2.0 км, вытянутой с юго-запада на северо-восток, обнажаются породы карамалыташской риолит-базальтовой формации. По простиранию полосы выделяются несколько вершин, сложенных гематит-кварцевыми породами. К ним приурочены месторождения марганца Кожаевское, Бай-Султановское и Сарбайское.

Летом 2011 г. автором в пределах указанных месторождений были проведены полевые работы, в ходе которых составлены схемы геологического строения карьеров, задокументированы выходы рудных тел и вмещающих пород, отобраны пробы и образцы из всех разновидностей пород для их петрографического и минералогического исследования.

Кожаевское месторождение находится севернее пос. Комсомольский, в 1.5 км севернее дер. Тунгатарово и в 50 км к югу от г. Миасса. Геологическое положение месторождения изучалось многими исследователями, начиная с 1936 г., и результаты этих исследований были опубликованы в ряде статей [Бетехтин, 1946; Барсанов, 1951; Гаврилов, 1972; Овчинников 1998]. На месторождении периодически проводились эксплуатационные работы, вскрывались приповерхностные горизонты рудоносной толщи. В период с 1997 по 2006 гг. месторождение детально изучалось [Семкова, 2001; 2002; Брусницын, 2005; Брусницын и др., 2005; 2007]. Эти исследователи дали полную характеристику месторождения, уточнили особенности его строения, определили положение рудных зон и характер их взаимоотношения с вмещающими породами. Детальное изучение петрографии и минералогии марганцевых пород позволило им выделить несколько разновидностей марганцевых руд, отнести месторождение к гидротермально-осадочному типу и предложить модель формирования рудоносных отложений Кожаевского месторождения.

В период с 2006 по 2010 гг. месторождение вновь периодически эксплуатировалось, были проведены дополнительные расчистки и углублены некоторые участки. Это позволило угочнить некоторые детали взаимоотношений вмещающих пород и рудных тел. Подстилающими породами рудных тел являются обломочные толщи, слагающие пачку мощностью около 30 м, представленную разноразмерными гиалокластитами от грубо- и крупнообломочных до псаммитовых, алевропсаммитовых и алевритовых разностей. Местами отчетливо проявлена градационная слоистость, но в большей части разреза – это отдельные слои и линзовидные прослои мощностью от 1-2 до 5-10 см с мелкообломочным материалом среди грубообломочных разностей. Слабометаморфизованные гиалокластиты в удаленных от рудных зон участках представлены зеленовато-серыми, буровато- или желтовато-серыми породами с отчетливо проявленными обломками вулканогенных пород. Обломки размером от долей миллиметра до 2-3 см составляют от 40 до 60 % объема обломочного материала и представлены в разной степени измененными базальтами, кристаллами пироксена, плагиоклаза, реже оливина. Цементирующий материал кремнисто-глинистого состава. В рудных зонах гиалокластиты сохраняют обломочное строение, приобретают темную коричневую, бурую или красновато-буроватую окраску и представлены гаусманнит-родохрозит-родонитовыми породами. Более светлые желтоватокоричневые и зеленовато-желтые с тонкослоистой, линзовидно-ленточной текстурой разности представлены гранат-родонитовыми и родонитовыми породами. Темнокоричневые с массивной, иногда пятнистой текстурой породы представляют полевошпат-гематит-гранатовые разновидности.

Джаспериты располагаются выше пачки гиалокластитов, четко выделяются окраской, содержат многочисленные рудные жилы. Разновидности марганцевых пород, образованных по джасперитам имеют *гаусманнит-тефроит-родохрозитовый* и *гаусманнит-гранат-родонитовый* состав. Преобладают темно-красные цвета пород с неравномерной окраской, пятнистой текстурой, местами брекчиевидной. Структура пород различная и зависит от вариаций минерального состава. Преобладание гаусманнита обуславливает сетчатую, криптозернистую, колломорфную, глобулярную структуры; родохрозита – пелитоморфную, сферолитовую, сгустковую; граната – микрогранобластовую; кариопилита – сноповидную, метельчатую, веерообразную.

По яшмам образуются такие же разности марганцевых пород как в джасперитах – гаусманнит-гранат-родонитовая, альбит-гематит-гранатовая, гранат-родохрозит-родонитовая. Для них характерны тонкополосчатая, линзовидно-полосчатая, местами пятнистая и, реже, массивная текстуры. Структура тонко- и криптозернистая, немато- и гранобластовая, иногда комковатая или метельчатая. Все разновидности, образованные по яшмам, содержат реликты радиолярий, спикулы губок и реже остатки диатомовых водорослей. Местами сохраняется опаловый скелет радиолярий, но в большинстве случаев замещается халцедоном либо мелкозернистым кварцем. У некоторых радиолярий сохраняются обломки игл, наблюдается пористое строение стенок скелетов. Часто внутри органических остатков развиваются игольчатые сростки и агрегаты копьевидных и тонкопризматических кристаллов манганита, иногда встречается родохрозит. Радиолярии отличаются от диатомовых водорослей шаровидной, эллипсоидальной формой, более крупными размерами (от 0.1 до 1.0 мм), сетчатым строением и наличием шипов. Спикулы губок представлены в продольном сечении рогульками, стрелками, веретенообразными обособлениями, сложенными опалом, халцедоном, кварцем. Ассоциация спонголитов и радиолярий свидетельствует об условиях переходных к глубоководным [Наумов, 1989].

Петрографическое изучение с использованием кристаллооптических методов исследования позволило помимо главных породообразующих минералов (гаусманнита, родонита, родохрозита и граната) определить кариопилит, пумпеллиит, баннистерит, парсеттенсит, манганаксинит, тефроит, ортоклаз, альбит, гематит, актинолит, цоизит, эпидот, опал, апатит.

Бай-Султановское месторождение располагается в 7 км на юго-запад по простиранию от Кожаевского месторождения. Здесь разработаны три участка: два сближенных в северной части месторождения (107 и 35 м в длину), и третий в 250 м южнее по простиранию. Рудные тела мощностью от 20 см до 0.5–1.0 м располагаются на контакте яшм и джасперитов. Марганцевые руды месторождения представлены *гаусманнит-гематит-родонитовой* ассоциацией. По внешнему виды породы темные, почти черные, темно-коричневые с массивной, полосчато-линзовидной, часто пятнистой текстурой. Структура гранобластовая, местами сферолитовая, комковатая или сгустковая. Наряду с главными породообразующими минералами в разных количествах встречаются гранат, манганаксинит, марганецсодержащий хлорит, актинолит, рутил.

Сарбайское месторождение расположено в 3 км юго-юго-западнее Бай-Султановского месторождения. Последние 5 лет месторождение эксплуатировалось открытым способом. Карьер удлиненно-овальной формы вытянут с юго-запада на северо-восток на 180 м при максимальной ширине около 100 м. Линзовидные рудные тела вскрыты местами на глубину до 5–10 м. Мощность рудных тел колеблется в пределах от первых сантиметров до 1.5–2.0 м. В юго-западном борту карьера вскрыт фрагмент гидротермальной постройки с джасперитами, брекчиями и тонкослоистыми, плитчатыми яшмами. Цементирующей массой в брекчиях являются минералы марганца и железа, характерные для зоны окисления – псиломелан, пиролюзит, гетит и гидрогетит.

Более глубокие части карьера, вскрытые траншеями, позволяют выяснить характер взаимоотношения пород. Рудные тела располагаются в контактовых зонах, яшмах, джасперитах и гиалокластитах.

Безрудный гиалокластит сложен обломками вулканических пород, измененного вулканического стекла, измененного плагиоклаза и пироксена, составляющими около 80 % объема породы. Цемент глинисто-кремнистый. Обломки пород представлены плагиоклазовыми и пироксен-плагиоклазовыми базальтами и плагиоклазовыми андезибазальтами с гиалопилитовой, пилотакситовой и интерсертальной структурами основной массы, миндалекаменной текстурой. Плагиоклаз полностью изменен, замещен в большинстве случаев серицитом, местами серицитом+пренитом, иногда соссюритом. Замещение в одних случаях отчетливо зональное, в других – беспорядочное. Стекловатая масса полностью хлоритизирована. Обломки зерен плагиоклаза подвергнуты тем же изменениям, что и в обломках пород. Темноцветные минералы замещены хлоритом, эпидотом, цоизитом. Цементирующая масса тонко- и криптозернистая с преобладанием опал-халцедонового вещества с примесью глинистых частиц, гидрослюд, местами хлоритизированных. Акцессорные минералы представлены титанитом и апатитом. В гиалокластитах в рудной зоне развиты *гаусманнитгранат-родохрозитовая, гранат-родонитовая* и *гематит-гаусманнит-кварцевая* разновидности марганцевых пород.

Джаспериты и джасперит-яшмовые брекчии характеризуются пестрой окраской с преобладанием красных оттенков разной интенсивности цвета. Обычно они имеют брекчиевую текстуру и состоят из обломков кварц-гематитовых, гематиткварцевых пород, силицитов, опал-силицитовых пород, сцементированных оксидами марганца, либо обломков руды, сцементированных гематит-кварцевым веществом. Структуры разнообразные и зависят от состава и количества минералов. Встречаются радиально-лучистые образования, в центре которых находится гетит, вокруг которого развивается кварц с пленками гематита. Округло-овальные выделения сложены бесцветным или слабо окрашенным халцедоном. Неясно-полосчатые и неравномерно-пятнистые текстуры обусловлены цепочками и прерывистыми слоями мелких зерен граната и выделениями криптозернистого родохрозита. Джасперит-яшмовые брекчии сложены обломками измененных яшм и кварц-гематитовых пород. Цементирующая масса состоит из разных минералов: родохрозита, тефроита, баннестерита, парсеттенсита, родонита, кариопилита, хлорита, гаусманнита, граната, неотокита. Главные разновидности пород, возникших по джасперитам в рудных зонах – гематит-родонит-кварцевая, гаусманнит-гематит-кварцевая, гаусманнит-тефроитродохрозитовая, гаусманнит-родохрозит-родонитовая.

Яшмы в рудных зонах обычно характеризуются отчетливо проявленной слоистостью. Слои темно- и сургучно-красного цвета интенсивно гематитизированы и содержат жилки, пятна и линзы гаусманнита, реликты радиолярий и спикулы губок. Обособления в виде пятен округло-овальной, линзовидной или неправильной формы сложены тефроитом, образующим агрегаты мелких изометричных зерен или отдельные сростки, состоящие из двойников, тройников и реже зерен с полисинтетическими двойниками. Отдельные участки сложены удлиненными и таблитчатыми мелкими зернами родонита размером от 0.01 до 0.1 мм, часто с неровными границами и микроблочным строением. В этой агрегатной массе отмечается разное содержание мелких зерен граната, чешуек и пластинок хлорита, игольчатых зерен гаусманнита. Структура гранобластовая, местами сферолитовая, иногда комковатая. Наиболее характерные разновидности марганцевых пород в яшмах – кварц-гематитродонитовая, гаусманнит-гематит-родонитовая, гаусманнит-гематит-кварцевая.

Во всех месторождениях отмечается большое количество марганцевых жил разного состава и мощности (от 1–2 см до 0.2–0.5 м). В безрудных породах развиты преимущественно кварцевые жилы, в рудных зонах состав жил сложный.

Для Кожаевского месторождения характерно преобладание жил сложного состава: кварц-манганаксинитовые, гематит-браунит-кварцевые, гаусманнит-манганаксинитовые, гранат-манганаксинит-гематит-кварцевые, родохрозит-родонит-кварцевые, манганаксинит-полевошпат-кварцевые, пьемонтит-кварцевые. В Бай-Султановском месторождении жилы характеризуются более однородным составом: гематиткварцевые, гематит-манганаксинит-кварцевые, гаусманнит-манганаксинитовые. Сарбайское месторождение содержит большое количество жил простого и сложного состава: кварцевые, браунит-кварцевые, гаусманнит-кварцевые, родонит-кварцевые, гематит-гранат-кварцевые (с апатитом, альбитом, актинолитом, эпидотом, хлоритом, парсеттенситом, баннистеритом). Последовательность образования кварцевых жил следующая: жилы первого этапа – браунит-кварцевые и гаусманит-кварцевые, иногда с гематитом; жилы второго этапа – сложные по составу и содержат различные марганцевые и марганецсодержащие минералы, бывают зональными; жилы третьего этапа – безрудные.

Результаты изучения характера взаимоотношений рудных линзовидных тел с джасперитами и яшмами, неоднородное строение рудных линз, разнообразие минеральных ассоциаций в рудных телах и микроскопические исследования позволяют предполагать, что формирование марганцевых пород может происходить не только путем осаждения железа и кремнезема из растворов, но и при непосредственном изменении исходных гиалокластов, джасперитов и яшм путем диагенетического метасоматоза. Ассоциация минералов метаморфогенного происхождения обусловлена соотношением в породах главных компонентов – Mn, Si, Ca, Fe, Al, Mg. В породах с высоким содержанием марганца формировались тефроит, кариопилит, гаусманнит, родохрозит, а с меньшим – родонит, кариопилит, парсеттенсит и баннестерит. Наличие кальция и железа привело к образованию граната. Обломки вулканических пород в гиалокластитах и обломки минералов замещались пьемонтитом, туллитом, эпидотом и пумпеллиитом.

### Литература

*Барсанов Г. П.* О изоморфизме ряда аксинита и новом минеральном виде севергените // Тр. Мин. Музея АН СССР. 1951. Вып. 3. С. 1–18.

Бетехтин А. Г. Южноуральские марганцевые месторождения как сырьевая база Магнитогорского металлургического комбината им. Сталина // Тр. Ин. геол. наук. Сер. рудн. местор. 1946. Вып. 30. № 4. 66 с.

*Брусницын А. И., Жуков И. Г., Старикова Е. В.* Формирование марганцевых месторождений Южного Урала как многоэтапный геологический процесс // Рудные месторождения: вопросы происхождения и эволюции. Мат. IV Уральского металлогенического совещания. Миасс: ИМин УрО РАН, 2005. С. 60–64.

Брусницын А. И., Семкова Т. А., Жуков И. Г. Кожаевское марганцевое месторождение, Южный Урал (материалы к геологической экскурсии) // Металлогения древних и современных океанов–2007. Гидротермальные и гипергенные рудоносные системы. Миасс: ИМин УрО РАН, 2007. Т. 1. С. 72–83.

Гаврилов А. А. Эксгаляционно-осадочное рудонакопление марганца. М.: Недра, 1972. 215 с.

*Наумов В. А.* Оптическое определение компонентов осадочных пород. М.: Недра, 1989. 347 с.

Семкова Т. А. Марганцевые руды Кожаевского месторождения) // Металлогения древних и современных океанов–2001. История месторождений и эволюция рудообразования. Миасс: ИМин УрО РАН, 2001. С. 120–124.

Семкова Т. А. Новые данные о минералогии Кожаевского марганцевого месторождения) // Металлогения древних и современных океанов–2002. Формирование и освоение месторождений в офиолитовых зонах. Миасс: ИМин УрО РАН, 2002. С. 159–167.

*Овчинников Л. Н.* Полезные ископаемые и металлогения Урала. М.: Геоинформмарк, 1998. 412 с.

А. С. Никандров<sup>1</sup>, Ю. Б. Корнилов, Т. Н. Мороз<sup>2</sup>, Н. А. Пальчик<sup>2</sup>, Т. Н. Григорьева<sup>2</sup> <sup>1</sup> – Ильменский государственный заповедник УрО РАН, г. Миасс nik@ilmeny.ac.ru <sup>2</sup> – Институт геологии и минералогии СО РАН, г. Новосибирск

# Новые данные о железо-марганцевой минерализации озера Большое Миассово, Южный Урал

В 1996 г. в южной части оз. Большое Миассово на Южном Урале Ю. Б. Корниловым были обнаружены марганцевые конкреции – округленно-бугристые пористые хрупкие образования угольно-черного цвета, размеры которых не превышали 3 см [Корнилов, Веретенникова, 1998; Экология..., 2000]. В последующие годы было показано, что эти находки не являются единичными: зоны марганцевой минерализации значительны по площади, и локализуются вдоль скальных берегов и подводных гольцов как в южной, так и в других частях озера. Сами же железо-марганцевые обособления весьма разнообразны морфологически и представлены не только конкрециями, но и зональными корками различных форм и размеров [Корнилов и др., 2008].

Преимущественно округлые марганцевые конкреции, имеющие слабо выраженное концентрически-зональное строение и диаметр 3–5 см, преобладают в зоне мощных сгонно-нагонных течений южной части озера. Изредка на периферии самых крупных из них отмечаются железистые примазки. Железо-марганцевые корки лепешковидной и фестончатой формы длиной 20–30 см и толщиной до 5 см формируются вдоль западного и восточного берегов в зонах более слабых течений. Ядрами подобных корок всегда являются обломки коренных пород – гнейсов, гранитов, мраморов. В поперечных срезах корки имеют слоистое строматолитоподобное строение. Нижняя и центральная их части сложены сажистыми гидроксидами марганца, внешняя – охристыми гидроксидами железа. Нередко между слоями гидроксидов наблюдаются присыпки песка, образующиеся в результате намыва донными течениями. Поверхность корок обрастает зелеными нитчатыми водорослями [Корнилов и др., 2008].

Изучение вещественного состава железо-марганцевых образований представляет определенную трудность вследствие особенностей их химизма и строения (полиминеральность, высокая дисперсность, низкая структурная упорядоченность и т.д.) и требует рационального сочетания различных физико-химических методов. Для определения фазового (минерального) состава кристаллических веществ и структурного состояния исследуемых образований была использована порошковая рентгеновская дифрактометрия, которая позволяет также определять количественные соотношения фаз, характеристики тонкой кристаллической структуры и кристаллохимические особенности дисперсных, с низкой степенью кристалличности, минералов. Рентгеновские исследования проводились на автоматизированном порошковом дифрактометре ДРОН-4 (излучение CuK<sub>α</sub>, графитовый монохроматор, ИГМ СО РАН, г. Новосибирск, аналитики Т. Н. Григорьева и Н. А. Пальчик). Дифракционные картины отсканированы в интервале 20 от 2° до 40° с шагом 0.05°, время сканирования в точке – 3 с. Для более точной идентификации отдельных марганцевых фаз применялась дополнительная температурная обработка исследуемых препаратов [Григорьева и др., 1998; Пальчик и др., 2009; 2010].

Для получения дополнительной диагностической информации использовалась инфракрасная спектроскопия, с помощью которой можно определять наличие и форму вхождения в структуры минералов воды, а также различных органических и неорганических группировок (CO<sub>3</sub>, CO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub> и др.). ИК-спектры записывались в области 400–4000 см<sup>-1</sup> на Фурье-спектрометре VERTEX 70 FT IR фирмы Брукер (ИГМ СО РАН, г. Новосибирск, аналитик Т. Н. Мороз). Образцы готовились методом прессования таблеток с КВг. Микроэлементный состав определялся на станции энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного элементного анализа ВЭПП-3 Центра синхротронного излучения (РФА СИ) ИЯФ СО РАН (аналитик А. В. Дарьин). Эмиссионные спектры исследуемых проб возбуждались пучком поляризованного монохроматизированного излучения энергией 25 кэВ. Обработка эмиссионных спектров производилась с помощью специализированной программы [Baryshev et al., 1991] А. В. Дарьиным (ИГМ СО РАН). При количественном расчете использовался метод «внешнего стандарта».

Проведенные с помощью вышеописанного комплекса методов исследования позволили определить химический и минеральный состав различных типов железомарганцевых образований из озера Большое Миассово. Установлено, что марганцевые минералы в них представлены родохрозитом MnCO<sub>3</sub>, а также различными гидроксидами, среди которых, в дополнение к ранее известному вернадиту Mn(O,OH)<sub>2</sub>? nH<sub>2</sub>O [Корнилов, Веретенникова, 1998; Корнилов и др., 2008], впервые были диагностированы бернессит (Na,K,Ca)<sub>0.6</sub>(Mn<sup>4+</sup>,Mn<sup>3+</sup>)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>? 1.5H<sub>2</sub>O, бузерит Na<sub>4</sub>Mn<sub>14</sub>O<sub>27</sub>? 21H<sub>2</sub>O (два политипа), тодорокит (Mn,Ca,Mg)Mn<sup>4+</sup><sub>3</sub>O<sub>7</sub>? H<sub>2</sub>O (формулы даны по списку IMA 2009 г.). Вернадит присутствует во всех изученных образцах, набор остальных гидроксидов варьирует как по числу, так и по соотношению различных фаз.

Более существенные различия фиксируются в химическом составе железомарганцевых образований. Содержания главных (Fe, Mn), второстепенных (Ca, Ba, Ti, V) и микроэлементов (Cu, Zn, Ga, As, Sb, Sr, Ga, Y, Zr, Mo, Sn) отличаются не только в разных образцах, но и в различных частях одного и того же образца. Однако, в целом, геохимическая специализация корок и конкреций отражает естественный геохимический фон, создаваемый на площади водосбора природными средами и объектами (породами, почвами, поверхностными и подземными водами и др.).

Исследования поддержаны междисциплинарным проектом УрО РАН № 12-М-45-2051 «Эволюция вещества в аквальных и субаквальных ландшафтах».

#### Литература

Григорьева Т. Н., Дубинина Г. А., Мороз Т. Н., Пальчик Н. А. Минеральный состав оксидов Мп, синтезированных при участии микроорганизмов // Тихоокеанская геология. 1998. Т. 17. № 4. С. 59–64.

Корнилов Ю. Б., Веретенникова Т. Ю. Марганцевые конкреции оз. Большое Миассово (Южный Урал) // Минералогия Урала. Мат. III регион сов. Миасс: ИМин УрО РАН, 1998. Т. І. С. 150–152.

Корнилов Ю. Б., Вализер П. М., Веретенникова Т. Ю. Генезис железо-марганцевых конкреций и железо-марганцевых корок в пресноводном оз. Большое Миассово (Южный Урал) // Типы седиментогенеза и литогенеза и их эволюция в истории Земли. Мат. 5-го Всерос. литол. сов. Т. І. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2008. С. 344–347.

Пальчик Н. А., Григорьева Т. Н., Мороз Т. Н. и др. Комплексное исследование марганцевых минералов донных отложений Охотского моря. // Фундаментальные основы современного материаловедения. 2009. Т. 6. № 4. С. 73–80.

Пальчик Н. А., Мороз Т. Н., Григорьева Т. Н. и др. Структурные особенности марганцевых минералов по данным дифрактометрии и инфракрасной спектроскопии // Минералы: строение, свойства, методы исследования. Мат. II Всерос. молод. науч. конф. Миасс: ИМин УрО РАН, 2010. С. 282–284.

Экология озера Большое Миассово / Под ред. А. Г. Рогозина, В. А. Ткачева. Миасс: ИГЗ УрО РАН, 2000. 318 с.

Baryshev V. B., Kulipanov G. N., Skrinsky A. N. Handbook on Synchrotron Radiation. Amsterdam: Elsevier Science Publ., 1991. Vol. 3. P. 639.

# **М. Н. Анкушев<sup>1</sup>, Е. И. Чурин<sup>1, 2</sup>, В. В. Зайков<sup>1, 2</sup>** <sup>1</sup> – Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс <sup>2</sup> – Южно-Уральский государственный университет, г. Миасс ankushev\_maksim@mail.ru

# Хромшпинелиды Варшавского рудного поля (Южный Урал)

В восточной части Варшавского гипербазитового массива на Южном Урале на правом берегу р. Карагайлы-Аят расположены месторождения и проявления хромитовых руд. Наиболее значительными являются месторождения Восточно-Варшавское и Владимир [Савельев и др., 2008], которые разрабатывались в 30-е и 90-е гг. 20 в. Хромиты залегают среди серпентинизированных гипербазитов и тальк-карбонатных пород. Авторами получены данные о составе хромшпинелидов, что позволило оценить геодинамическую позицию гипербазитовых массивов. В ходе работ проведено сравнение состава хромшпинелидов из руд Варшавского рудного поля и шлаков поселения бронзового века Каменный Амбар.

На Восточно-Варшавском месторождении известно три основных рудных тела. Они расположены цепочкой северо-западного простирания общей длиной 800 м и имеют пологое падение на юго-запад. Длина отдельных рудных тел составляет по

простиранию 70–100 м; по падению оруденение прослежено до глубины 60 м. Рудное тело № 11 линзовидной формы (мощность 1–20 м) сложено массивными крупнозернистыми и густовкрапленными рудами, где содержания  $Cr_2O_3$  составляют 25–38 мас. %. Тела №№ 12 и 13 характеризуются жильной формой с многочисленными пережимами и разветвлениями. Образцы для исследования отобраны из отвалов. Для Восточно-Варшавского месторождения характерны две основные разности хромшпинелидов с содержаниями (мас. %): 1)  $Cr_2O_3$  46–52;  $Al_2O_3$  16–19; MgO 11–13; FeO 18–22;  $V_2O_5$  0.1–0.25; MnO 0.2; TiO<sub>2</sub> 0.1–0.4 и 2)  $Cr_2O_3$  38–43;  $Al_2O_3$  14–27; MgO 7–12; FeO 21–35;  $V_2O_5$  0.1, MnO 0.1; TiO<sub>2</sub> 0.3–0.7.

На месторождении Владимир изучен состав хромшпинелидов из двух рудных тел – пластообразного [Зайков и др., 2011] и жильного. Вмещающими породами являются бурые интенсивно выветрелые серпентиниты с сеткой магнезитовых прожилков.

Пластообразное рудное тело имеет мощность 5–6 м и сложено полосчатыми разностями. Тело имеет западное падение, а на выклинке полого падает на восток, слагая восточное крыло антиклинальной складки. В верхней части уступа карьера задокументирован разрез рудной пачки мощностью 0.6 м. Полосчатые руды сложены двумя типами хромитов (мас. %): 1)  $Cr_2O_3$  53–60;  $Al_2O_3$  10–16; MgO 7–13; FeO 18–23 и 2)  $Cr_2O_3$  40–49;  $Al_2O_3$  17–22; MgO 7–13; FeO 21–33; MnO 0.2; TiO<sub>2</sub> 0.2.

Субвертикальное жильное тело имеет мощность 1–2 м, протяженность 6 м и сложено массивными хромитовыми рудами. Состав хромшпинелидов следующий (мас. %):  $Cr_2O_3$  47–52;  $Al_2O_3$  14–18; MgO 10–14; FeO 18–23; MnO 0.2; TiO<sub>2</sub> 0.3 (табл.).

Акцессорная минерализация в рудах представлена пентландитом, халькопиритом, миллеритом, никелином, лауритом. Минералы присутствуют, главным образом, в виде микровключений в хромшпинелидах и хроммагнетитовой кайме. Также в серпентин-хлоритовой нерудной матрице наблюдаются агрегаты ругила [Копырин и др., 2010].



Содержания  $Al_2O_3$  и TiO<sub>2</sub> были вынесены на диаграмму, проведено сравнение с полями составов хромшпинелидов из различных геодинамических обстановок (рис. 1). Анализ полученных полей содержания показал, что хромшпинелиды Варшавского рудного поля располагаются в верхней части поля надсубдукционных зон [Kamenetsky et al., 2001].

Рис. 1. Содержания Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и TiO<sub>2</sub> (мас. %) в хромшпинелидах Варшавского рудного поля.

Поля составов хромшпинелидов из (по Kamenetsky et al., 2001): SSZP – ультрамафитов надсубдукционных зон; MORP – ультрамафитов срединно-океанических хребтов; MORB – базальтов срединно-океанических хребтов.

### Таблица

№ п/п	№ ан- шлифа	Кол-во анализов	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$Al_2O_3$	MgO	FeO	TiO <sub>2</sub>	$V_2O_5$	MnO	Сумма
Восточно-Варшавское месторождение										
1.	844-1	9	45.63	19.11	11.19	22.09	0.44	_	0.24	98.70
2.	861	2	43.53	13.90	7.00	35.08	0.24	_	-	99.73
3.	861-2	1	40.46	26.78	11.52	20.55	0.30	0.09	0.20	99.90
4.	x-6	6	41.74	22.32	11.46	22.53	0.50	_	0.07	98.62
5.	Var2-4	4	52.39	16.07	12.64	18.52	0.05	0.04	0.10	99.80
6.	Var2-5	1	51.61	18.64	11.09	18.21	0.19	0.25	-	100.00
Месторождение Владимир										
7.	B-1-1A	3	53.98	13.91	12.65	18.81	0.41	_	-	99.76
8.	B-1-1-2	1	52.74	14.17	12.96	19.63	0.31	_	-	99.81
9.	B-1-1-3	3	54.94	11.78	11.79	20.93	0.37	_	-	99.81
10.	B-1-3a	1	54.28	10.27	11.77	23.20	0.45	_	-	99.98
11.	В-1-3б	3	55.65	11.59	11.76	20.39	0.40	_	-	99.78
12.	B-2-1	12	39.51	21.53	6.94	32.85	0.47	0.10	0.39	101.80
13.	B-2-6	9	42.77	20.81	12.96	21.66	0.40	0.13	0.12	98.84
14.	871-1	3	49.49	17.77	8.64	23.41	0.44	_	0.17	99.92
15.	871-4	3	46.27	17.49	8.51	27.11	0.28	_	0.15	99.82
16.	B-871-1-1	9	50.49	14.79	9.03	25.12	0.36	_	0.40	100.19
17.	B-871-1-a	9	52.18	12.65	8.41	27.04	0.35	_	0.44	101.06
18.	B-871-1-2	8	50.17	14.21	9.28	26.04	0.30	_	0.42	100.41
19.	B-871-2	9	51.55	14.53	11.82	21.45	0.36	_	0.22	99.93
20.	B-871-4-2	9	52.18	14.83	9.83	24.06	0.38	_	0.38	101.66
21.	B-871-4-3	12	51.36	14.58	9.30	24.80	0.35	0.01	0.36	100.77
22.	B-871-5-1	9	49.47	15.23	9.95	24.22	0.39	_	0.25	99.50
23.	877-6d	12	47.70	17.78	10.54	22.90	0.35		0.31	98.83
24.	877-7b	12	51.73	13.95	13.67	18.32	0.29	_	0.15	98.12
25.	877-8	12	52.18	14.31	12.72	19.40	0.31	_	0.18	99.10
26.	877-10b	12	51.41	15.91	13.49	18.58	0.39	_	0.16	99.92

Состав хромшпинелидов Варшавского рудного поля

Примечание. Анализы 1–6, 14–26 выполнены в Институте минералогии УрО РАН на рентгеноспектральном микроанализаторе JEOL-733 (аналитик Е. И. Чурин), анализы 7–13 – на растровом электронном микроскопе РЭММА 202М с ЭДП (аналитик В. А. Котляров).

Авторами проведено сравнение состава хромшпинелидов из коренных руд месторождений Владимир и Восточно-Варшавское с зернами хромшпинелидов, найденных в большом количестве в металлургических шлаках из древнего поселения Каменный Амбар, которое находится в непосредственной близости от изученных месторождений. Шлаки анализировались в Институте минералогии УрО РАН, на приборе JEOL-733 (аналитик Е. И. Чурин). Хромшпинелиды в шлаках по составу отличаются от хромитов Варшавского массива (рис. 2). В рудах наиболее часто встречаются



Рис. 2. Гистограмма вариаций содержания Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в хромитах Варшавского рудного поля (серое) и в шлаках с поселения бронзового века Каменный Амбар (линия).

хромиты с содержанием 51-52 мас. %  $Cr_2O_3$ , тогда как в шлаках такой интервал содержания редок. Также хромиты из руд обладают более выдержанным составом. Особенностью состава хромшпинелидов из месторождений Варшавского рудного поля является присутствие в заметных количествах Ті и V. Вероятно, источником большого количества хромшпинелидов в шлаках являются окисленные медные руды с хромшпинелидами, которые использовались древними металлургами [Зайков, 2011]. Примером рудников такого типа является древний рудник бронзового века Воровская яма, расположенный в 60 км к западу от поселения Каменный Амбар.

Авторы благодарны О.С. Теленкову, А.М. Юминову, Н.С. Чухаревой и В.А.Котлярову за помощь при проведении полевых и аналитических работ. Работа выполнена при финансовой поддержке междисциплинарного проекта УрО РАН «Природа и общество Южного Зауралья в эпоху бронзы».

### Литература

Зайков В. В. Хромитсодержащие шлаки и руды археологического микрорайона Каменный Амбар (Южный Урал) // Мат. 5-ой междунар. конф., посв. памяти Г. А. Федорова-Давыдова «Диалог городской и степной культур на евразийском пространстве». Астрахань, 2011. С. 300–303.

Зайков В. В., Самойлова О. В., Юминов А. М., Белогуб Е. В. Лаурит и самородное золото в хромитовых рудах Варшавского рудного поля (Ю. Урал) // Минералогия Урала–2011. Мат. VI Всерос. сов. Миасс–Екатеринбург: УрО РАН, 2011. С. 108–111.

Копырин И. С., Зайков В. В., Котляров В. А. Минеральные микровключения в хромитовых рудах Восточно-Варшавского рудного поля (Южный Урал) // Металлогения древних и современных океанов–2010. Рудоносность рифтовых и островодужных структур. Миасс: ИМин УрО РАН, 2010. С. 103–107.

Савельев Д. Е., Сначев В. И., Савельева Е. Н., Бажин Е. А. Геология, петрогеохимия и хромитоносность габбро-гипербазитовых массивов Южного Урала. Уфа: ДизайнПолиграф-Сервис, 2008. 320 с.

*Kamenetsky V. S., Crawford A. J., Meffre S.* Factors controlling chemistry of magnatic spinel: an empirical study of associated olivine, Cr-spinel and melt inclusions from primitive rocks // Journal of Petrology. 2001. Vol. 42. P. 655–671.

С. Ю. Степанов, Д. А. Глухова, А. Г. Пилюгин Санкт-Петербургский государственный горный университет, г. Санкт-Петербург Stepanov-1@yandex.ru

# Хромшпинелиды Тургоякского рудопроявления Таловского массива (Южный Урал)

(научный руководитель В. Г. Лазаренков)

Таловский серпентинитовый массив на Южном Урале протягивается в субмеридиональном направлении к северу от г. Миасса (Челябинская область), слагая одноименный хребет. Недоразведанность хромитовых руд, концентрация хромитов в дунитах и минералогические критерии хромитоносности рудопроявлений позволяют считать Таловский массив перспективным на находки хромитовых руд.

В серпентинитах на юге Таловского массива расположено Тургоякское рудопроявление. В данной работе представлены результаты исследования хромитовых руд с целью оценки их качества в зависимости от особенностей строения. Нами изучены образцы хромитовых руд, отобранные в отвалах двух шахт в 2.2 км к юговостоку от оз. Тургояк. Всего было отобрано 16 образцов массивных, вкрапленных и прожилковых руд, которые разделены на пять типов по морфологическим особенностям хромшпинелидов: I тип – массивные хромитовые руды; II–IV типы – вкрапленные руды, отличающие размерами зерен хромита и особенностями их распределения; V тип – прожилковые хромиты.

Массивная хромитовая руда (І тип) представляет собой мономинеральный агрегат, состоящий чаще из мелко- и среднезернистого, реже из крупнозернистого хромшпинелида (размер зерен от 0.5 до 2 мм) с ксеноморфными промежутками, выполненными серпентином. В проходящем свете без анализатора минерал полупрозрачен и имеет буро-красный цвет.

II тип хромитовых руд имеет разнозернистую структуру. Распределение рудного минерала в общей массе породы неравномерное, с элементами полосчатости. Содержание хромшпинелидов, представленных частично ограненными октаэдрами, достигает 45–50 % в аподунитовой породе.

Для III типа характерна редкая вкрапленность хромшпинелида от мелко- до крупнозернистой структуры в аподунитовой основной массе, содержащей большое количество магнезита (до 75 %). Размер вкрапленников достигает 4 мм.

IV тип представляет собой мелкозернистую, равномерно распространенную вкрапленность хромшпинелидов (до 10 %) в серпентин-доломитовой породе, рассеченной многочисленными прожилками мощностью до 4 мм, которые выполнены доломитом и серпентином. Для них характерно развитие трещин с зеркалами скольжения, вблизи трещин получают развитие хлорит и тальк. Хромшпинелид под микроскопом без анализатора непрозрачный, черного цвета.

К V типу были отнесены прожилковые хромитовые руды, слагающие прожилки мощностью 3 см с размером зерен от 0.2 до 1.0 мм. Вмещающие серпентинмагнезитовые метасоматиты с содержанием магнезита до 85 % сильно рассланцованы и оталькованы.

По химическому составу хромшпинелиды из руд I и II типа сходны друг с другом и представлены хромпикотитом (табл. 1, ан. 1–5). Для вкрапленных хромитов III типа

Таблица 1

N⁰	FeO	MgO	MnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Сумма	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /FeO
1	16.60	13.93	0.00	15.12	53.95	0.33	99.94	3.25
2	16.60	13.10	0.00	15.12	54.68	0.00	99.50	3.29
3	16.60	13.43	0.00	13.80	55.99	0.17	100.00	3.37
4	16.09	13.10	0.00	13.99	56.43	0.00	99.61	3.50
5	16.47	14.10	0.00	13.99	54.97	0.33	99.86	3.34
6	20.21	12.11	0.00	12.85	54.24	0.17	99.57	2.68
7	22.52	12.60	0.00	13.23	52.78	0.00	99.31	2.34
8	17.50	13.27	0.00	15.69	52.92	0.33	99.72	3.02
9	44.27	1.16	0,52	4.16	49.42	0.33	99.86	1.16
10	18.40	12.60	0.00	13.99	54.53	0.33	99.86	2.96
11	16.86	13.60	0.00	14.74	54.09	0.17	99.46	3.2

Состав хромшпинелидов Тургоякского рудопроявления, мас. %

Примечание. 1–2 – Ітип, 3–5 – ІІтип: 3–4 – центральная часть зерна, 5 – краевая часть зерна; 6–7 – ІІІтип; 8, 9 – ІV тип: 8 – точка анализа А, точка анализа В (см. рис. 2), 11–12 – V тип. Анализы выполнены на полупроводниковом микроспектрометре Microspec-WDX (Радиевый институт, г. Санкт-Петербург, аналитик Ю. Л. Крейцер).

относительно первых двух отмечается увеличение содержания FeO на 4–5 %, уменьшение содержания MgO, но хромшпинелид также представлен хромпикотитом (табл. 1, ан. 6–7). Вкрапленники хромшпинелида из IV типа имеют зональное строение (рис.): в центральной части представлены хромпикотитом, а в краевых частях – феррихромпикотитом со значительным увеличением содержаний FeO (до 44.27 мас. %), уменьшением содержаний MgO (до 2.08 мас. %) и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (до мас. 4.16 %) и иногда с присутствием MnO (табл. 1, ан. 8–9). В прожилковых хромитовых рудах V типа рудным минералом является также хромпикотит, по содержанию оксида хрома близкий к массивным рудам, но с меньшим количеством Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и повышенными количествами FeO (табл. 1, ан. 10–11).



Рис. Микрофотография зерна хромшпинелида зонального строения. Две минеральные фазы: в точке А – хромпикотит, в точке В – феррихромпикотит.

Исходя из статистических данных, можно заключить, что содержание оксида хрома в руде мало зависит от морфологического типа последней и является весьма равномерным (коэффициент вариации 3.32 %) при среднем значении в 53.97 мас. %. Относительно варьируют в хромитах разных типов содержания Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO и MgO. Расчеты коэффициентов корреляции показали (табл. 2), что имеются прямая зависимость между MgO и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и обратные между Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO и Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ocновной коэффициент, показывающий качество хромитовой руды – отношение содержания оксида хрома к оксиду железа – имеет среднее значение 3.3, это позволяет отнести руды Тургоякского

Таблица 2

Оксиды	TiO <sub>2</sub>	$Al_2O_3$	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO
TiO <sub>2</sub>	1				
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0.047	1			
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.043	-0.864	1		
FeO	0.227	-0.656	0.329	1	
MgO	-0.169	0.921	-0.889	-0.660	1

Матрица коэффициентов корреляции

месторождения к высокохромистым и маложелезистым, что представляет значительный промышленный интерес. К примеру, для пользующихся мировым спросом турецких месторождений Кавак и Дагкуплу содержание оксида хрома в руде составляет 57.37 мас. % с коэффициентом отношения содержания  $Cr_2O_3$ /FeO, равным 3.61 [Uysal, 2009], а для месторождений Кемпирсайского массива этот коэффициент равен в среднем 3.5 [Melcher et al., 2003].

По литературным данным, для хромитовых руд Таловского массива характерно залегание в виде жил или линз, ориентированных субмеридионально с крутым падением на восток, реже – на запад, под углами 65–80° до вертикального [Попова и др., 1994]. Такие особенности залегания характерны для подиформных хромитов, связанных с офиолитовыми массивами, типичным представителем которых является Таловский массив. Качество хромитов, а точнее содержание в них оксидов хрома и железа, в Тургоякском рудопроявлении напрямую зависит от степени метасоматических изменений породы. Чем значительнее были эти изменения, тем ниже содержание  $Cr_2O_3$  и выше содержание FeO, что было установлено при проведении исследований химического состава руд.

За помощь при проведении исследований авторы выражают благодарность сотрудникам Института минералогии УрО РАН д.г.-м.н. В. А. Попову и к.г.-м.н. В. И. Поповой.

### Литература

*Грицук А. Н.* Петрогеохимические особенности и рудоносность Таловского габброгипербазитового массива. Дис. ... канд. геол.-мин. наук. М.: МГУ, 2003. 213 с.

Попова В. И., Попов В. А., Клочков И. К. Хромиты Таловского массива // Уральский минералогический сборник. 1994. № 3. С 124–130.

*Melcher F., Grum W., Thalhammer T. V., Thalhammer O. A. R.* The giant chromite deposits at Kempirsai, Ural: constraints from trace element (PGE, REE) and isotope data // Mineralium Deposita. 1999. Vol. 34. P. 250–272.

*Uysal V., Zaccarini F., Sadiklar M. B. et al.* The podiform chromitites in the Dagkuplu and Kavak mines, Eskisehir ophiolite (NW-Turkey): Genetic implications of mineralogical and geochemical data // Geologica Acta. 2009. Vol. 7.  $N_{\odot}$  3. P. 351–362.

Ф. П. Леснов, М. Ю. Подлипский, С. В. Палесский, И. В. Николаева, О. С. Чирко Институт геологии и минералогии СО РАН, г. Новосибирск felix@igm.nsc.ru

### Выщелачивание редкоземельных элементов из хромшпинелей ультрамафитов Эргакского массива (Западный Саян)

Хромшпинель (Хшп) является важнейшим акцессорным минералом ультрамафитовых и мафитовых пород. Общий химический состав Хшп, а также распределение в них совместимых элементов-примесей достаточно хорошо изучены. В значительно меньшей степени изучено распределение в этом минерале несовместимых элементов-примесей, в том числе редкоземельных элементов (РЗЭ), содержание которых часто не превышает пределов их обнаружения [Stosch, Seck, 1980; Stosch, 1982; Eggins et al., 1998; Ащепков и др., 2004; Вахрушева и др., 2006; Леснов, 2007; 2009; Леснов и др., 2008; 2009].

Применение методов масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС), в том числе с лазерной абляцией (ЛА ИСП-МС), существенно расширяет возможности изучения распределения этих примесей непосредственно в кристаллах этого минерала. Так, в Хшп из хромититов Войкаро-Сыньинского массива суммарные содержания РЗЭ составили 1.2–14.1 г/т, при этом их редкоземельные спектры имели пологий отрицательный наклон: (La/Yb)*n* = 1.2–3.6 [Вахрушева и др., 2006]. В акцессорных Хшп из гранатовых перидотитов, в ксенолитах из кимберлитов и щелочных базальтов наблюдались более низкие концентрации РЗЭ. Нами был изучен редкоземельный состав Хшп из Эргакского ультрамафитового массива (Западный Саян) [Леснов и др., 2008]. В некоторых зернах под электронным микроскопом наблюдались микровключения оливина, клинопироксена и амфибола размером 20–200 мкм. Суммарные содержания РЗЭ в Хшп из пород этого массива варьировали в широком интервале, при этом хондрит-нормированные концентрации легких РЗЭ очень часто превышали концентрации средних и особенно тяжелых элементов.

Ранее в работах, касающихся особенностей распределения РЗЭ в породах и минералах из мафит-ультрамафитовых комплексов, были высказаны предположения о том, что эти элементы, как и другие несовместимые элементы, могут присутствовать в них не только в виде структурной (изоморфной) примеси, но и форме неструктурной примеси («контамината»), локализованной в межзерновых и внутризерновых микротрещинах, а также в различных микровключениях вследствие инфильтрации эпигенетических флюидов различного генезиса [Коваленко и др., 1989; Леснов, 2007; 2009]. Эти данные позволили предположить, что неструктурная примесь РЗЭ и других несовместимых элементов может присутствовать в Хшп из ультрамафитов. Для выяснения этого вопроса нами были выполнены исследования редкоземельного состава индивидуальных зерен Хшп из ультрамафитов Эргакского массива (метод ЛА ИСП-МС), а также редкоземельного состава тех растворов, которые были получены при кислотном выщелачивании небольших навесок зерен этого минерала (метод ИСП-МС).

В ходе выполненных экспериментов по выщелачиванию было изучено воздействие сильно разбавленной HCl на две группы зерен Хшп из образцов гарцбургитов Эргакского массива. Для этого навески в ~20 мг помещали в автоклав системы микроволнового разложения MARS-5, заливали 2 мл 1N HCl, затем нагревали автоклав до температуры 180 °C при давлении 8 атм в течение 20 мин. Растворы, полученные после выщелачивания Хшп, анализировали методом ИСП-МС для определения характера распределения в них РЗЭ. Единичные зерна минерала, которые не подвергались выщелачиванию, изучили под сканирующим электронным микроскопом, а также проанализировали методом ЛА ИСП-МС. Изучение зерен Хшп, подвергшихся выщелачиванию, под электронным микроскопом показало, что в субмикроскопических прерывистых зонах вдоль стенок микротрещин, неравномерно распределенных в пределах зерен минерала, под воздействием раствора HCl минерал подвергся замещению хромистым магнетитом. Спектры хондрит-нормированного распределения РЗЭ в зернах Хшп, не подвергавшихся выщелачиванию, и растворах, полученных после выщелачивания навесок Хшп, приведены на рисунках 1 и 2. Можно видеть, что спектры распределения в твердой фазе и в растворах значительно различаются как по наклону, так и по конфигурации. При этом твердая фаза сильно истощена легкими РЗЭ, в



Рис. 1. Спектры распределения хондрит-нормированных содержаний РЗЭ в невыщелоченных зернах хромшпинели (метод ЛА ИСП-МС).



Рис. 2. Спектры распределения хондрит-нормированных содержаний РЗЭ в растворах, полученных после выщелачивания образцов хромшпинелей (метод ИСП-МС).

то время как в растворах они преобладают. На спектрах растворов наблюдаются интенсивный европиевый и незначительный цериевый минимумы.

Таким образом, можно заключить, что в акцессорных Хшп из ультрамафитов РЗЭ могут присутствовать в различных формах, в том числе, как предполагается, в виде относительно легко растворимой неструктурной примеси. По-видимому, неструктурная примесь преимущественно сосредоточена в микротрещинах и вдоль границ индивидуальных зерен минерала в форме легко растворимых соединений, которые были отложены в процессе инфильтрации ультрамафитов эпигенетическими флюидами различного происхождения. Неструктурная примесь микроэлементов не имеет непосредственного отношения к процессу кристаллизации Хшп в эндогенных условиях, являясь своеобразным информационным «шумом», который в той или иной мере искажает данные о реальном содержании элементов в кристаллической структуре анализируемых образцов минерала. Тем самым, эта примесь способна вносить более или менее существенные погрешности в петрогенетические выводы, которые основаны на результатах. Поэтому, для минимизации такого рода погрешностей в анализах, выполняемых методом ЛА ИСП-МС, считаем целесообразным в дальнейшем провести методические исследования, по результатам которых могут быть разработаны дополнительные меры по усовершенствованию пробоподготовки при геохимических исследованиях как пород, так и минералов.

### Литература

Ащепков И. В., Владыкин Н. В., Николаева И. В. и др. О минералогии и геохимии мантийных включений и строении мантийной колонны кимберлитовой трубки Юбилейная, Алакитское поле, Якутия // Доклады АН. 2004. Т. 395. № 4. С. 1–7.

Вахрушева Н. В., Иванов К. С., Ерохин Ю. В., Ронкин Ю. Л. Распределение РЗЭ в ультрамафитах и рудообразующих хромовых шпинелях Войкаро-Сыньинского массива // Офиолиты: геология, петрология, металлогения и геодинамика. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2006. С. 92–95.

Коваленко В. И., Рябчиков И. Д., Штош Х. Г. Геохимия редкоземельных элементов в шпинелевых лерцолитах нодулей: модель примитивной мантии // Геохимия. 1989. № 6. С. 771–784.

*Леснов Ф. П.* Редкоземельные элементы в ультрамафитовых и мафитовых породах и их минералах. Кн. 1. Главные типы пород. Породообразующие минералы. Новосибирск: Гео, 2007. 403 с.

*Леснов Ф. П.* Редкоземельные элементы в ультрамафитовых и мафитовых породах и их минералах. Кн. 2. Второстепенные и акцессорные минералы. Новосибирск: Гео, 2009. 190 с.

Леснов Ф. П., Козъменко О. А., Николаева И. В., Палесский С. В. Распределение и формы нахождения несовместимых элементов-примесей в шпинелевом лерцолите из крупного ксенолита в щелочных базальтах палеовулкана Шаварын Царам (Западная Монголия) // Геология и геофизика. 2009. Т. 50. № 12. С. 1371–1384.

Леснов Ф. П., Подлипский М. Ю., Поляков Г. В., Палесский С. В. Геохимия акцессорных хромшпинелидов из пород Эргакского хромитоносного гипербазитового массива и условия его формирования (Западный Саян) // Доклады АН. 2008. Т. 422. № 5. С. 660–664.

*Eggins S. M., Rudnick R. L., McDonough W. F.* The composition of peridotites and their minerals: a laser-ablation ICP-MS study // Earth and Planetary Science Letters. 1998. Vol. 154. P. 53–71.

*Stosch H.-G.* Rare earth partitioning between minerals from anhydrous peridotite xenoliths // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1982.Vol. 46. P. 793–811.

*Stosch H.-G., Seck H. A.* Geochemistry and mineralogy of two spinel peridotite suites from Dreiser Weiher, West Germany // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1980. Vol. 44. P. 457–470.