

Часть 2. МЕСТОРОЖДЕНИЯ ЧЕРНЫХ, РЕДКИХ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

А.И. Брусницын

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

Геохимия марганцевоносных отложений месторождения Ушкатын-III, Центральный Казахстан

Месторождение Ушкатын-III находится в Центральном Казахстане в 300 км к западу от г. Караганда и в 15 км к северо-востоку от поселка Жайрем. Оно относится к объектам так называемого атасуйского типа и интересно тем, что здесь на небольшой территории в пределах осадочных отложений близкого возраста и состава локализованы стратиформные залежи барит-свинцовых и железо-марганцевых руд. Согласно устоявшимся представлениям, пласты железных и марганцевых руд имеют гидротермально-осадочное происхождение. Барит-свинцовое оруденение рассматривается как эпигенетическое гидротермальное, образовавшееся либо на стадии складчатых деформаций осадочных толщ [Каюпова, 1974], либо раньше, еще в период их формирования [Скипченко, 1989]. Причины сонахождения разных типов оруденения и степень генетического родства между ними остаются дискуссионными.

Нами изучено распределение большой группы химических элементов между породами марганцевоносной пачки для установления закономерностей их поведения в гидротермально-осадочном процессе и выявления возможного геохимического сходства железо-марганцевых и барит-свинцовых руд.

Месторождение Ушкатын-III локализовано в северо-западном борту эпиконтинентальной рифтогенной структуры. Рудовмещающими являются терригенно-карбонатные отложения верхнего девона [Каюпова, 1974; Бузмаков и др., 1975; Рожнов, 1982]. В восточной части месторождения залегают линзы рифовых известняков и продукты их разрушения – известковые алевролиты и песчаники. К этим породам приурочено прожилково-вкрапленное барит-свинцовое оруденение. В западном направлении и вверх по разрезу рифогенные породы вытесняются органогенно-детритовыми известняками, содержащими пласты железных и марганцевых руд. Рудоносная пачка западной части месторождения имеет хорошо выраженное цикличное строение с ритмичным чередованием серых безрудных известняков и пород красного цвета, несущих оруденение. В основании каждого из повторяющихся ритмов залегают темно-серые известняки. Выше по разрезу ритма они сменяются светло-серыми известняками, а те, в свою очередь, красными известняками с линзами и пластами гематит-кальцитовых пород, железных и марганцевых руд. Общая мощность рудоносной пачки варьирует от 50 до 200 м, она прослежена на протяжении примерно 4 км, по падению до глубины 760 м.

Таблица

Средние содержания элементов в земной коре и породах рудоносной пачки месторождения Ушкатын-III

Элемент	Земная кора*	Породы и руды**						
		Вмещающие породы				Руды		
		Сероцветные		Красноцветные				
		ТСИ	ССИ	КИ	ГМ-КЛ	ГМ	ГУ	БР
1	2	3	4	5	6	7	8	9
%								
Na	2.54	0.51	0.58	0.45	0.20	0.42	0.01	0.37
Mg	1.64	0.65	0.58	0.82	0.79	0.27	0.60	0.23
Al	7.83	0.90	1.42	1.23	0.77	0.76	0.84	0.68
Si	30	5.35	5.85	2.72	10.27	8.19	5.13	5.48
P	0.09	0.02	0.02	0.02	0.04	0.02	0.02	0.02
K	2.56	0.16	0.11	0.09	0.54	0.30	0.01	0.17
Ca	3.15	32.47	32.19	33.76	17.84	7.40	7.24	15.98
Ti	0.33	0.05	0.08	0.07	0.02	0.02	0.03	0.04
Mn	0.08	0.84	1.54	1.82	8.14	0.53	41.87	36.74
Fe	4.17	0.48	0.59	0.78	11.60	42.06	0.60	0.71
г/т								
Li	23	10.55	10.21	19.95	34.93	13.8	15.55	14.10
Be	3.2	1.03	<1	2.01	2.04	7.10	2.71	1.35
Sc	14	1.50	1.97	1.82	1.18	1.76	1.34	1.17
V	140	14.65	13.33	3.90	32.83	7.48	22.15	12.30
Cr	69	3.23	3.64	2.52	12.69	<1.0	11.55	12.40
Co	17	1.79	1.27	5.45	15.00	8.85	33.50	7.67
Ni	55	5.48	3.66	5.33	56.00	16.4	27.15	21.60
Cu	39	4.08	2.60	1.00	21.52	2.98	1.80	20.70
Zn	67	255	200	153	658	38.7	2405	221
Ga	18	1.43	2.05	1.31	3.57	1.33	11.10	9.16
Ge	1.5	0.21	0.22	0.55	0.55	2.61	0.54	0.18
As	1.6	2.56	6.53	10.70	181.33	323	615	40.50
Rb	110	5.52	2.00	3.63	54.64	14.5	<2	4.02
Sr	350	314	470.00	420.50	718	144	201	429
Y	22	8.86	7.49	9.02	6.71	7.21	6.91	7.21
Zr	170	15.95	28.30	17.45	19.11	18.6	21.60	19.80
Nb	15	0.65	1.24	0.81	0.71	0.58	0.74	0.76
Mo	1.6	0.84	1.03	0.92	3.32	6.29	3.99	2.07
Cd	0.1	0.55	0.52	0.11	0.36	<0.1	<0.1	0.60
Sn	3.3	0.76	0.80	0.73	0.96	0.53	1.56	1.43
Sb	0.2	0.12	0.34	0.11	2.95	1.12	<0.1	<0.1
Cs	3.7	0.44	0.26	1.18	27.37	2.64	0.87	0.84
Ba	570	43.8	1674	729	511	280	1285	1180
Hf	4	0.36	0.77	0.42	0.37	0.45	0.43	0.52
Ta	1.5	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
W	1.3	<0.5	0.50	0.51	1.52	<0.5	0.83	0.56
Tl	0.53	0.26	0.65	0.17	2.07	1.32	<0.1	0.60

Окончание табл.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Pb	17	219	351	92.10	340	371	5.21	51.80
Th	11	0.87	1.66	1.17	0.61	0.83	0.59	0.74
U	2.8	0.73	1.13	0.32	0.21	0.42	1.25	0.72
Σ REE	139.58	23.30	15.28	17.33	25.65	31.97	37.41	26.27
Ce/Ce*	1	0.79	0.68	0.44	0.85	0.98	0.89	0.96
(La/Lu) _n	1	0.51	0.30	0.30	0.87	0.98	0.94	0.95
<i>n</i>		6	4	6	3	1	8	11

Примечание. Анализы выполнены в центральной химической лаборатории ВСЕ-ГЕИ (г. Санкт-Петербург), главные элементы определены рентгеноспектральным флюоресцентным методом, редкие – методом ИСП МС. Породы: ТСИ – темно-серые известняки, ССИ – светло-серые известняки, КИ – красные известняки основного объема рудоносных красноцветных отложений, ГМ-КЛ – гематит-кальцитовые. Руды: ГМ – гематитовые, ГУ – гаусманнитовые, БР – браунитовые. * – Средние концентрации элементов в верхней части континентальной земной коры по [Li, Schoonmaker, 2003]; ** – для всех пород приведены медианы концентраций элементов, кроме гематит-кальцитовых пород (приведено среднее арифметическое) и гематитовых руд (единственный анализ). Σ REE – суммарное содержание редкоземельных элементов. Ce/Ce* – Ce аномалия: $Ce/Ce^* = Ce/Ce^{верхняя\ кора} / 0.5(La/La^{верхняя\ кора} + Nd/Nd^{верхняя\ кора})$. (La/Lu)_n – соотношение концентраций элементов, нормированных на содержания в верхней коре, *n* – число анализов.

Железные (гематитовые) руды на месторождении имеют ограниченное распространение. Преобладающими являются марганцевые руды. Они подразделяются на два типа: 1) браунитовые: браунит + кальцит ± кварц ± альбит и 2) гаусманнитовые: гаусманнит + кальцит + родохрозит ± тефроит (сонолит, аллеганит) ± фриделит (кариопилит). Первые сформировались в условиях окислительного литогенеза, вторые – восстановительного, обусловленного присутствием в рудоносных отложениях углеродистого органического вещества. Оба типа руд могут слагать как самостоятельные пласты, так и сочетаться в пределах единого пласта.

Для каждой из пород рудоносной пачки определено содержание главных, редких и редкоземельных элементов. Усредненные данные сведены в таблицу. Там же для сравнения показаны средние содержания элементов в земной коре. Анализ полученных материалов показывает следующее.

По сравнению с земной корой все породы продуктивной пачки, включая безрудные серые известняки, обогащены Mn и As. Для всех пород (кроме гематитовых руд) характерны высокие содержания Zn, все породы (кроме гаусманнитовых руд) обогащены Pb. Более полная информация получается при нормировании содержаний элементов на алюминий $[C_i/C_{Al}]_n = [C_i/C_{Al}]_{образец} / [C_i/C_{Al}]_{верхняя\ кора}$. Эта процедура позволяет избавиться от влияния карбонатной составляющей осадка, разубоживающей содержания большинства элементов [Li, Schoonmaker, 2003]. При $[C_i/C_{Al}]_n \leq 1$ элементы относятся к «литогенным», поступающим в осадок, преимущественно, в составе обломочного материала. При $[C_i/C_{Al}]_n > 1$ элементы относятся к «избыточным», источником которых могли служить морская вода, биогенное вещество, диагенетические поровые воды и гидротермальные растворы.

Во всех породах месторождения Ушкатын-III «литогенными» элементами являются K, Sc, Ti, Cr, Zr, Nb, Ta и Th, «избыточными» – Li, P, Mn, Zn, As, Sr, Y, Mo, Cd, Sb, W, Tl и Pb. Для остальных элементов ситуация неопределенная. В пределах рудоносной пачки концентрации редких элементов неоднородны. По сравнению с

«фоновыми» серыми известняками все остальные породы обогащены Mn, Co, As и Ba. В гематит-кальцитовых породах, железных и марганцевых рудах установлены также повышенные концентрации Mo, а в марганцевых рудах – и Ga. Высокие концентрации перечисленных выше «избыточных» элементов характерны и для марганцевых руд некоторых других объектов. Особенностью месторождения Ушкатын-III является то, что сверхнормативные концентрации данных микроэлементов установлены не только в рудах, но и в безрудных темно-серых известняках, разделяющих залежи железо- и марганцевоносных отложений, т.е. накопление железа и марганца происходило в обстановке общего обогащения придонных вод специфической группой элементов. Обращает на себя внимание присутствие среди них элементов, типичных для барит-свинцовых руд – Zn, As, Sr, Cd и Pb.

При общих высоких содержаниях «избыточных» элементов, разные типы марганцевых руд неодинаковы по составу. Гаусманнитовые руды закономерно обогащены биофильными микроэлементами – Zn и As. В браунитовых рудах установлены более высокие концентрации Cu, Cd, Tl и Pb.

Для всех пород продуктивной пачки характерны низкие концентрации РЗЭ. В рудовмещающих известняках отчетливо проявлена отрицательная Се аномалия и дефицит легких лантаноидов. Такой состав РЗЭ, в целом, типичен для карбонатных отложений открытого океана [Дубинин, 2006]. Вместе с тем, в гематит-кальцитовых породах, железных и марганцевых рудах соотношения РЗЭ иные. Отрицательная Се аномалия здесь проявлена лишь в отдельных образцах и, чаще всего, она невелика по абсолютным значениям. Как правило, легкие и тяжелые лантаноиды в рудах присутствуют в сопоставимых количествах, но иногда в них фиксируется относительный избыток Gd и Tb. Наибольшие вариации в составе РЗЭ установлены для гаусманнитовых руд, что свидетельствует о разных источниках поступления РЗЭ в осадки (морская вода, гидротермальные растворы, обломочный материал, биогенное вещество и т. п.) и/или о локальном перераспределении РЗЭ в ходе диагенеза металлоносных отложений. Накопление неоднородных по составу марганцевоносных осадков обычно происходит вблизи гидротермальных источников. В то же время, в браунитовых рудах составы РЗЭ практически всегда однотипны, без ярко выраженных аномалий и предпочтительного концентрирования легких или тяжелых лантаноидов. Такой состав РЗЭ мог сформироваться за счет накопления тонкодисперсных оксидов марганца, длительное время находившихся во взвешенном состоянии в морской воде и/или за счет осаждения марганца из придонной воды стагнированного бассейна. В любом случае, эти процессы реализовывались в относительно замкнутой части акватории, где, возможно, периодически возникала аэробная обстановка.

Таким образом, для месторождения Ушкатыш-III получена новая информация о химическом составе всех пород марганценоносной пачки. В совокупности с геологическими наблюдениями эти данные указывают на геохимическое родство марганцевых и барит-свинцовых руд месторождения. Более обоснованными представляются взгляды Н.С. Скрипченко об образовании всех руд месторождения еще на этапе формирования терригенно-карбонатных толщ. Однако конкретная модель генезиса продуктивных залежей нуждается в дальнейшей проработке. Очевидно, что седиментация марганцевых отложений происходила на фоне общего обогащения придонных вод большим набором микроэлементов, а условия накопления барит-свинцовых и железо-марганцевых руд и механизмы формирования гаусманнитовых и браунитовых руд отличались.

Литература

Бузмаков Е.И., Шибрик В.И., Рожнов А.А., Серeda В.Я., Радченко Н.М. Стратиформные железо-марганцевые и полиметаллические месторождения Ушкатынского рудного поля (Центральный Казахстан) // Геология рудных месторождений. 1975. № 1. С. 32–46.

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

Каюпова М.М. Минералогия железных и марганцевых руд Западного Атасу (Центральный Казахстан). Алма-Ата: Наука, 1974. 232 с.

Рожнов А.А. Сравнительная характеристика марганцевых месторождений атасуйского и никопольско-чиатурского типов // Геология и геохимия марганца. М.: Наука, 1982. С. 116–121.

Скрипченко Н.С. Прогнозирование месторождений цветных металлов в осадочных породах. И.: Недра, 1989. 207 с.

Li Y.-H., Schoonmaker J.E. Chemical composition and mineralogy of marine sediments // Treatise on Geochemistry. Vol. 7. Sediments, diagenesis, and sedimentary rocks. Elsevier, 2003. P. 1–35.

Д.Е. Савельев¹, В.В. Шиловских²

¹ – *Институт геологии УФИЦ РАН, г. Уфа*
savl71@mail.ru

² – *Санкт-Петербургский государственный университет,*
г. Санкт-Петербург

Микроструктурные особенности хромитов Крака по данным изучения методом дифракции обратно-рассеянных электронов (EBSD)

Происхождение рудных концентраций хромшпинелидов в офиолитовых комплексах до настоящего времени является дискуссионным. Хромититы всегда локализируются только в мономинеральных оливиновых породах, причем в мощных дунитовых телах преимущественно встречаются узкие дискообразные залежи вкрапленных мелкозернистых руд, а массивные и густовкрапленные крупнозернистые хромититы отделяются от окружающих перидотитов небольшой по мощности дунитовой оторочкой. Многие модели были предложены для ее решения: 1) кристаллизационная дифференциация, внедрение в виде «хромитовых даек»; 2) внедрение в виде «кристаллической каши»; 3) магматическая несмесимость; 4) метасоматическая оливинизация пироксенитов; 5) многостадийная кристаллизация, включая смешение расплавов; 6) взаимодействие расплав-мантия с отложением хромита в мантийных каналах расплава; 7) реоморфическая дифференциация. Как показывает опыт изучения офиолитовых комплексов, для понимания процессов, приводящих к формированию хромититовых залежей, недостаточно оперировать только минералого-геохимическими данными, но необходимо исследовать структурные особенности пород и руд.

С появлением метода дифракции обратно-рассеянных электронов (EBSD) на базе сканирующей электронной микроскопии стало возможным проведение точных микроструктурных исследований минералов кубической сингонии [Метод..., 2014]. По сравнению с результатами, получаемыми при помощи текстур-дифрактометров, метод EBSD, помимо интегральных данных (текстур), дает возможность получить большой объем дополнительной информации: распределение зерен по размерам, внутреннее строение зерен, количественные данные о разориентировках и типах границ