

## ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ И УСЛОВИЯ НАКОПЛЕНИЯ МАРГАНЦЕНОСНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ КОМПЛЕКСНОГО (Fe–Mn И BaSO<sub>4</sub>–Pb) МЕСТОРОЖДЕНИЯ УШКАТЫН-III, ЦЕНТРАЛЬНЫЙ КАЗАХСТАН

© 2021 г. А. И. Брусницын<sup>а</sup>, \* Е. Н. Перова<sup>а</sup>, О. С. Верещагин<sup>а</sup>, М. Н. Ветрова<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, пер. Декабристов, 16, Санкт-Петербург, 199155 Россия

\*e-mail: brusspb@yandex.ru

Поступила в редакцию 12.07.2020 г.

После доработки 20.09.2020 г.

Принята к публикации 28.10.2020 г.

Месторождение Ушкатын-III находится в Центральном Казахстане, в 300 км к западу от г. Караганда. Оно относится к слабометаморфизованным гидротермально-осадочным рудным объектам атасуйского типа. В верхнедевонской (D<sub>3</sub>fm<sub>2</sub>) карбонатной толще этого месторождения присутствуют стратиформные залежи барит-свинцовых, железных и марганцевых руд. Объектами исследования являлись железо- и марганценозные отложения. Получены новые данные по содержанию во всех породах рудоносной пачки главных (Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, P), редких (Li, Be, Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Cd, Sn, Sb, Cs, Ba, Hf, W, Tl, Pb, Th и U) и редкоземельных элементов. Показано, что все породы, включая вмещающие известняки обогащены Mn, As, Zn, Ba и Pb, при нормировании на алюминий установлены также избыточные относительно терригенной части осадка концентрации Li, Be, Sr, Y, Mo, Cd, Sb, W и Tl. Вариации состава редкоземельных элементов свидетельствуют об изменениях окислительно-восстановительных обстановок накопления исходных металлоносных осадков. Геологические и геохимические данные показывают, что генезис барит-свинцовых, железных и марганцевых руд связан с развитием единой гидротермальной системы. Руды образуются вблизи или на поверхности морского дна: барит-свинцовые – в местах просачивания растворов через рифогенные постройки, а железные и марганцевые – на удалении от устья гидротерм, за счет вещества, рассеянного в водной толще.

**Ключевые слова:** месторождения марганца, металлоносные осадки, геохимические индикаторы рудогенеза

DOI: 10.31857/S0016752521070025

### ВВЕДЕНИЕ

Месторождение Ушкатын-III находится в Центральном Казахстане в 300 км юго-западной г. Караганда, в 15 км к северо-востоку от поселка Жайрем. Оно относится к специфической группе объектов, так называемого атасуйского типа, отличительной чертой которых является сочетание в пределах единой геологической структуры, в осадочных породах близкого возраста и состава стратиформных залежей железных, марганцевых и полиметаллических (барит-свинцовых и/или свинцово-цинковых) руд (Щерба, 1964, 1967; Рожнов, 1967). Как правило, на месторождениях атасуйского типа преобладает какой-либо один тип оруденения, а другие развиты фрагментарно. В этом плане месторождение Ушкатын-III представляет собой исключение – в составе рудоносной пачки здесь сочетаются крупные залежи марганцевых и барит-свинцовых руд.

Такого типа объекты, содержащие одновременно руды марганца и цветных металлов, встре-

чаются редко. Самыми известными из них являются месторождения Брокен-Хилл (Австралия), Франклин, Стерлинг-Хилл (США) и Лонгбан (Швеция) (FrondeI, Baum 1974; Рой, 1986; Langban..., 1999). Но, во всех этих примерах рудоносные толщи интенсивно преобразованы в ходе регионального метаморфизма высоких температур и давлений, а также гидротермальными и гипергенными процессами. Состав же исходных металлоносных отложений, условия и механизмы их накопления остаются дискуссионными. В тоже время осадочные породы месторождения Ушкатын-III изменены в условиях низких *PT*-параметров, соответствующих стадии позднего эпигенеза (катагенеза), а местами низкоградного метаморфизма (Варенцов и др., 1993). Это дает прекрасную возможность изучить взаимодействие процессов формирования разного по составу оруденения на ранних этапах литогенеза. В данном отношении месторождение Ушкатын-III является уникальным.

Месторождение открыто в 1962 г., а, начиная с 1982 г., разрабатывается сначала на марганцевые, а позднее, с 2015 г., — и на барит-свинцовые руды. По состоянию на 2015 г. запасы марганцевых руд оцениваются цифрой 102 млн т., при среднем содержании Mn — 24%, барит-свинцовых — 42 млн т., при среднем содержании  $\text{BaSO}_4$  — 19%, Pb — 2.6% (“Жайремский ГОК”, 2015). Кроме того, на месторождении разведаны железные руды в количестве 420 тыс. т., при среднем содержании Fe 39%, которые в настоящее время практического интереса не представляют.

Изучение месторождения активно проводилось в 1960-х—1980-х годах, и тогда же были сформулированы основные гипотезы о его генезисе (Щерба, 1964, 1967; Рожнов, 1967, 1982; Каюпова, 1974; Бузмаков и др., 1975; Митряева, 1979; Веймарн, 1982; Калинин, 1982, 1985; Калинин и др., 1984; Скрипченко, 1989; Варенцов и др., 1993). Пласты железных и марганцевых руд всеми исследователями отнесены к гидротермально-осадочным образованиям. Взгляды же на происхождение барит-свинцовых руд со временем изменялись. Гидротермальное, наложенное на осадочные породы, происхождение этих руд не вызывает сомнений. Но, дискуссионными являлись возраст и геологическая обстановка развития гидротермальных процессов. В первые годы исследований барит-свинцовые руды рассматривались как более поздние по отношению к железным и марганцевым отложениям, развивающиеся на стадии складчатых деформаций осадочных толщ (Каюпова, 1974; Митряева, 1979; Рожнов, 1982; Калинин, 1985). Позднее возобладала представления о генезисе барит-свинцового оруденения еще в периоды формирования осадочных толщ путем заполнения баритом, галенитом и другими минералами трещинного и порового пространства в частично литифицированных карбонатных отложениях (Скрипченко, 1989). В последнем варианте допускается, что барит-свинцовые, железные и марганцевые руды образуются синхронно, но в разных участках морского бассейна. Однако, детально процессы формирования марганцевых руд и их генетические взаимоотношения с барит-свинцовым оруденением до сих пор не изучены.

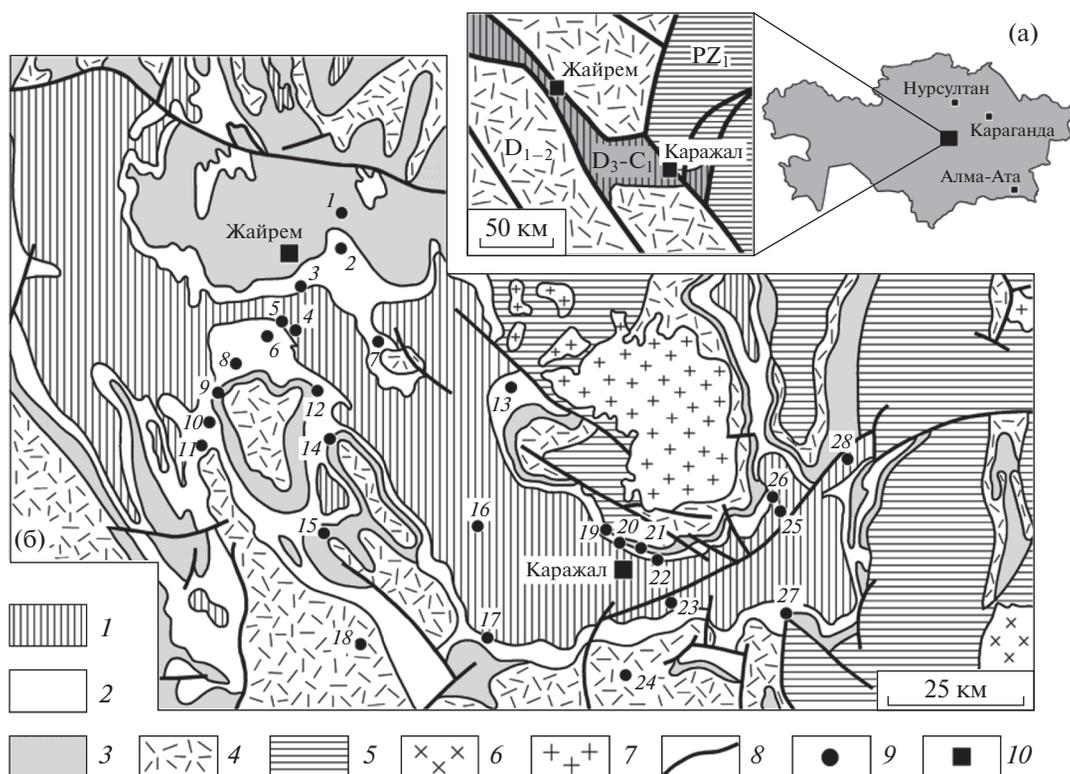
Существующие генетические реконструкции базируются, главным образом, на геологических и петрографических данных. Информация же о геохимии рудоносных отложений до сих пор крайне отрывочна, она получена еще в период разведки месторождения и опубликована лишь в самом общем виде (Каюпова, 1974; Митряева, 1979; Варенцов и др., 1993). Сейчас этих сведений явно недостаточно для понимания механизмов формирования рудных залежей. Начатые нами в 2016 г. исследования призваны восполнить, в том числе, и этот пробел. Настоящая статья посвящена геохимии марганценосных отложений. Цели проведенных работ заключались в том, чтобы

впервые для месторождения Ушкатын-III изучить особенности распределения главных, редких и редкоземельных элементов во всех породах марганценосной пачки, установить возможные черты геохимического сходства железо-марганцевых и барит-свинцовых руд, проинтерпретировать полученные материалы с позиции современных представлений о процессах образования металлоносных осадков.

## ПОЗИЦИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЯ В ГЕОЛОГИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЕ РЕГИОНА

Месторождение Ушкатын-III входит в состав Атасуйского рудного района, объединяющего около тридцати железорудных, марганцеворудных, барит-свинцовых и свинцово-цинковых месторождений и рудопроявлений. Все рудные объекты приурочены к Жаильминской мульде (грабен-синклинали) (рис. 1), образовавшейся в позднем девоне при деструкции эпикаледонского Центрально-Казхастанского континентального блока (Щерба, 1967; Бузмаков и др., 1975; Бузмаков, Шибрик, 1976; Митряева, 1979; Веймарн, 1982; Веймарн, Милановский, 1990; Варенцов и др., 1993; Коробкин, Буслов, 2011). Фундамент грабен-синклинали в восточной ее части сложен метаморфизованными вулканогенно-терригенными отложениями раннего палеозоя, а в центральной и западной частях — окраинно-континентальными вулканитами нижнего-среднего девона. Основной объем палеорифта выполнен терригенно-кремнисто-карбонатными отложениями верхнего девона — нижнего карбона (Бузмаков и др., 1975, Митряева, 1979). Осадочная толща характеризуется трансгрессивным строением. Ее основание образовано красноцветными алевритами, песчаниками и конгломератами ( $D_3fr$ ) мощностью более 200 м, сформированными в субаэральных континентальных и мелководных морских обстановках. Выше залегают осадочные породы ( $D_3fm$ ), накопление которых происходило в морском бассейне с извилистой береговой линией и расчлененным рельефом дна. В нижней части разреза верхнего девона ( $D_3fm_1$ ) в сопоставимых количествах присутствуют углеродистые глинисто-кремнисто-карбонатные породы и известняки (общая мощность пород 300–580 м), а в верхней ( $D_3fm_2$ ) — преобладают известняки (мощность 150–190 м). В углеродистых сланцах нижнефаменского подъяруса локализованы барит-свинцово-цинковые месторождения, а в известняках верхнефаменского подъяруса — барит-свинцовые и железо-марганцевые месторождения, в частности Ушкатын-III. Завершают осадочную толщу известняки нижнего карбона ( $C_1t$ ) мощностью более 200 м.

Магматические породы в пределах Жаильминской рифтогенной системы имеют ограниченное распространение и представлены, главным обра-



**Рис. 1.** Схемы расположения (а) и геологического строения (б) Жайльминской мульды, по А.А. Рожнову (Рожнов, 1967; Справочное ..., 1990), Е.И. Бузмакову и В.И. Шибрику (1976). 1 – известняки, аргиллиты ( $C_1$ ), 2 – известняки, глинисто-кремнисто-карбонатные породы с линзами туффитов, железо-марганцевых и полиметаллических руд ( $D_3fm$ ), 3 – красноцветные конгломераты, алевролиты, песчаники с линзами трахиацитов ( $D_3fr$ ), 4 – вулканиты ( $D_{1-2}$ ), 5 – метаморфизованные вулканогенно-терригенные отложения ( $PZ_1$ ), 6 – граниты ( $C_{2-3}$ ), 7 – граниты ( $D_{2-3}$ ), 8 – разломы, 9 – месторождения, 10 – города. Месторождения: 1 – Ушкатын-I, 2 – Ушкатын-III, 3 – Северный Жайрем, 4 – Восточный Жайрем, 5 – Западный Жайрем, 6 – Дальнезападный Жайрем, 7 – Веерный, 8 – Баир-Переезд, 9 – Гора Жомарт, 10 – Ручей Безмянный, 11 – Жомарт, 12 – Когальжар, 13 – Баир-Демидовский, 14 Аккудук, 15 – Караоба, 16 – Таскудук, 17 – Бестау, 18 – Бектау, 19 – Дальнезападный Каражал, 20 – Западный Каражал, 21 – Восточный Каражал, 22 – Южный Каражал, 23 – Ащилы, 24 – Карашоки, 25 – Южный Ктай, 26 – Большой Ктай, 27 – Южный Клыч, 28 – Бестюбе.

зом, вулканитами семейства трахибазальтов–трахириолитов. Линзовидные, пластовые и куполообразные тела этих пород приурочены к зонам конседиментационных разломов в фундаменте палеорифта и залегают на разных стратиграфических уровнях девонских осадочных отложений. К зонам конседиментационных разломов глубокого заложения тяготеют также полиметаллические и железо-марганцевые месторождения и рудопроявления, в том числе Ушкатын-III.

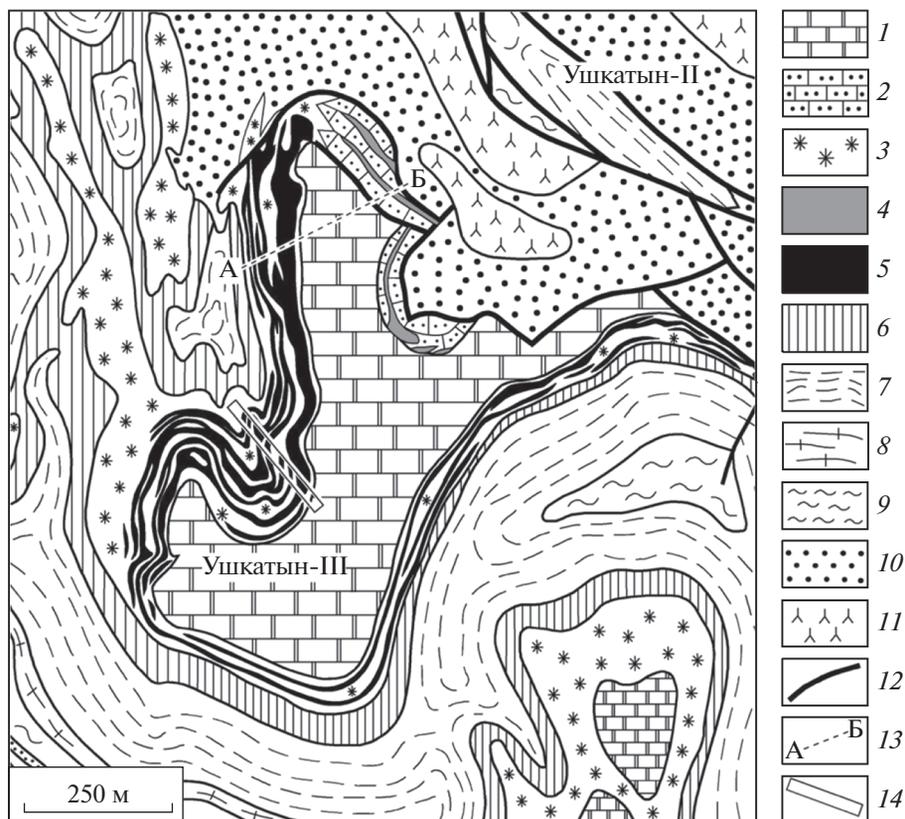
### ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Геологическое строение месторождения Ушкатын-III рассмотрено в большом количестве специальных публикаций (Бузмаков и др., 1975; Каюпова, 1974; Митряева, 1979; Рожнов, 1982; Скрипченко, 1989; Atlas..., 2004). Опираясь на эти материалы, а также на результаты геолого-разведочных и эксплуатационных работ последних лет (“Жайремский ГОК”, 2015) и собственные поле-

вые исследования 2016–2019 гг., охарактеризуем условия залегания рудоносных отложений.

Месторождение Ушкатын-III расположено в северо-западном борту Жайльминского грабена в пределах Караой-Ушкатынской грабен-синклинальной структуры второго порядка (рис. 2). Эта синклиналь имеет субмеридиональную ориентировку, ее протяженность превышает 2 км, при ширине от 100 до 500 м и глубине от 800 до 1000 м, углы падения пород на крыльях складки достигают  $70^\circ$ – $90^\circ$ . К югу от месторождения ось складки резко поворачивает на восток и северо-восток, размах крыльев уменьшается до 50–100 м и примерно через 2 км она выклинивается. Строение синклинали осложнено многочисленными разломами, наиболее крупный из которых – Ушкатынский надвиг – ограничивает рудоносную структуру с севера и северо-востока. Амплитуда смещения по нему оценивается первыми сотнями метров (Бузмаков и др., 1975).

Ядро синклинальной складки сложено серыми органогенно-детритовыми известняками нижне-



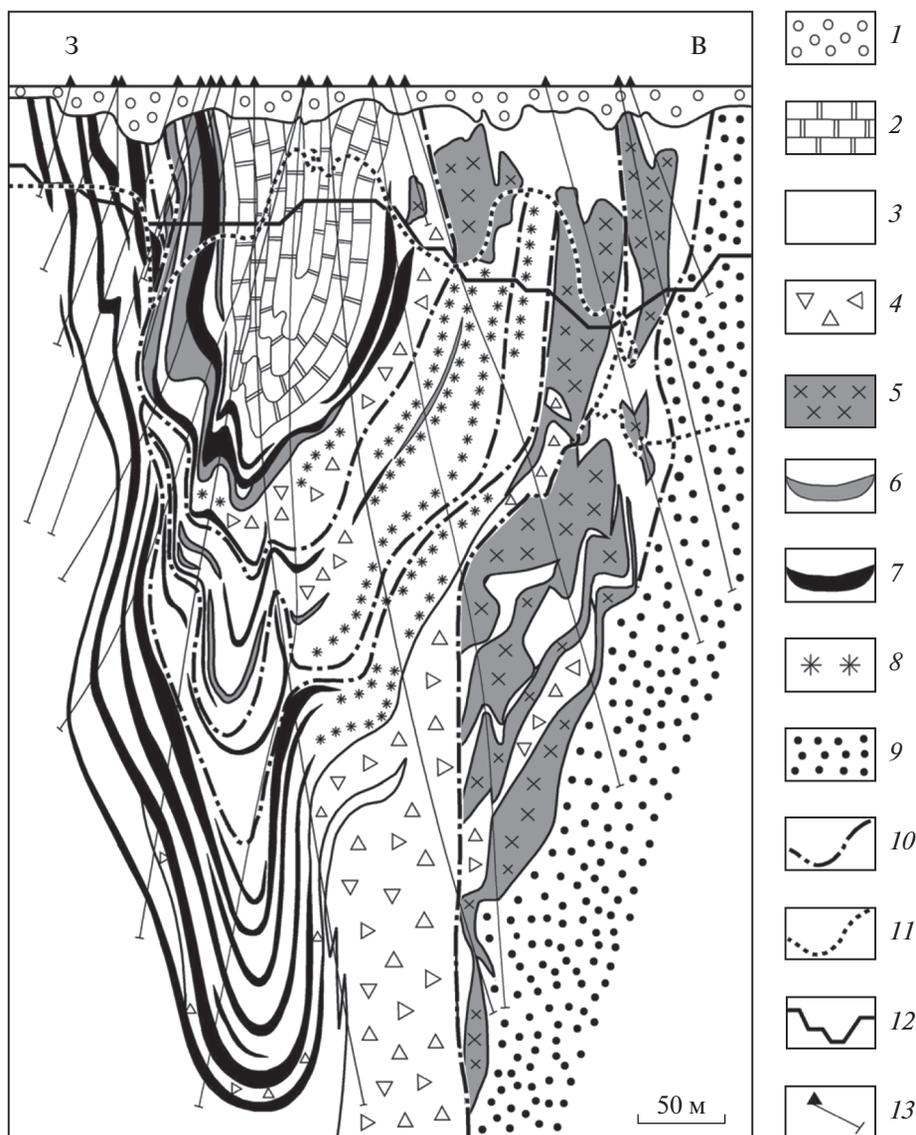
**Рис. 2.** Геологическая карта Ушкатынского рудного поля (по данным АО «Жайремский ГОК» (2015) с упрощениями). 1 – известняки серые органогенно-детритовые, волнисто-слоистые ( $C_1t_1$ ); 2–5 – пачка красноцветная ( $D_3fm_2b$ ): 2 – известняки рифогенные органогенно-водорослевые, 3 – известняки органогенно-детритовые тонко-слоистые, 4 – барит-свинцовые руды, 5 – железные и марганцевые руды; 6 – пачка сероцветная ( $D_3fm_2a$ ): известняки органогенно-детритовые линзовидно-слоистые; 7 – пачка флишеидная ( $D_3fm_1$ ): ритмичное чередование органогенно-детритовых известняков, известковистых песчаников и углеродистых глинисто-кремнисто-карбонатных пород массивной и ленточно-слоистой текстур; 8 – пачка ритмично-слоистая ( $D_3fm_1$ ): чередование глинисто-кремнисто-карбонатных пород массивной и ленточно-слоистой текстур; 9 – пачка невыдержанно-слоистая ( $D_3fm_1$ ): кремнистые известняки, глинисто-карбонатные породы, ракушнякаи; 10 – Дарьинская свита ( $D_3fr$ ): полимиктовые алевролиты и песчаники; 11 – трахиолиты; 12 – разломы; 13 – линия разреза на рис. 3; 14 – положение литологической колонки на рис. 4.

го карбона ( $C_1t$ ), а ее крылья – серыми и красными известняками ( $D_3fm$ ), песчаниками и алевролитами верхнего девона ( $D_3fr$ ). Рудоносными являются карбонатные отложения верхнего девона, которые на восточном и западном крыльях синклинали представлены разными породами, вмещающими разное оруденение (рис. 3).

В северо-восточном крыле синклинали на полимиктовых песчаниках залегают линзы рифовых органогенно-водорослевых известняков, оконтуренные продуктами их разрушения – аралами известковых алевролитов, песчаников и седиментогенных брекчий. С востока и северо-востока контакт рифовых отложений с подстилающими их песчаниками сорван по разлому, входящим в систему Ушкатынского надвига. В западной части рифогенного комплекса установлен крупный конседиментационный разлом, на участке которого пачка известковых алевролитов, песчаников и брекчий достигает наибольших мощностей. В рифовых водорослевых известняках локализовано

барит-свинцовое оруденение. Рудные тела в первом приближении имеют линзовидно-, пласто- (плито-) образную форму, со сложной морфологией внешних границ. Протяженность рудных залежей составляет более 500 м, мощность варьирует от 3 до 40 м, по падению они прослежены до глубины 600 м. Внутри рудных тел барит-свинцовая минерализация имеет неравномерное гнездовидное, прожилково-вкрапленное распределение, явно вторичное по отношению к вмещающим известнякам.

В юго-западном и западном направлениях, а также вверх по разрезу красноцветной пачки рифогенные известняки и сопровождающие их алевролиты, песчаники и брекчии вытесняются слоистыми органогенно-детритовыми известняками серого и красного цветов, содержащих пласты железных и марганцевых руд. К оси синклинали рифогенные известняки и соответственно барит-свинцовые руды исчезают полностью, а далее замок складки и ее западное крыло нацело



**Рис. 3.** Геологический разрез месторождения Ушкатын-III (по данным АО «Жайремский ГОК», (2015) с упрощениями). 1 – рыхлые отложения, пески, глины, суглинки (KZ), 2 – известняки серые волнисто-слоистые и узловато-слоистые (C<sub>1t</sub>), 3 – известняки серые и красные органогенно-детритовые, тонкослоистые (D<sub>3fm2b</sub>), 4 – известковистые алевролиты и песчаники, седиментогенные известняковые брекчии (D<sub>3fm2b</sub>), 5 – рифовые органогенно-водорослевые известняки с прожилково-вкрапленным барит-свинцовым оруденением, 6 – железные руды, 7 – марганцевые руды, 8 – известняки с тонкими прослоями марганцевых руд, 9 – алевролиты и песчаники вишневые (D<sub>3fr</sub>), 10 – разрывные нарушения, 11 – нижняя граница зоны окисления, 12 – профиль карьера (2010 г.), 13 – проекции буровых скважин.

сложены железо- и марганценосными карбонатными породами. Таким образом, по отношению к барит-свинцовому оруденению железо- и марганценосные отложения смещены по простиранию, а в разрезе начинаются на одном с ними уровне, но в основной своей массе залегают на более высоких горизонтах. В целом же переход от северо-восточной части месторождения к юго-западной со сменой песчаной дарьинской свиты рифовым комплексом и далее слоистыми марганценосными известняками соответствует фациальному ряду от береговых отложений к шельфовым. Разрез имеет трансгрессивный характер, в резуль-

тате чего рифовый комплекс перекрывается железо- и марганценосными известняками.

Рудоносная пачка западного крыла складки имеет хорошо выраженное цикличное (флишеидное) строение с ритмичным чередованием серых безрудных известняков и пород красного цвета, несущих оруденение (рис. 4). В основании каждого из повторяющихся ритмов залегают темно-серые известняки. Выше по разрезу ритма они сменяются светло-серыми известняками, а те в свою очередь с размывом перекрываются красными известняками, вмещающими прослой и линзы гематит-кальцитовых пород, пласты же-

лезных и марганцевых руд. В разных сечениях рудоносной пачки в ее составе насчитывается от 5 до 14 элементарных ритмов. Мощность пластов темно-серых известняков составляет от 1 до 30 м (в среднем 5 м); светло-серых – 5–50 см; рудных залежей, объединяющих пласты красных известняков и локализованных в них руд, – от 0.5 до 14 м (в среднем 4 м). При этом толщина пластов собственно марганцевых руд изменяется от 0.3 до 8 м (в среднем 2 м), железных – не превышает 1 м. Общая мощность рудоносной пачки варьирует от 50 до 200 м.; пачка прослеживается на расстояние более 2.5 км, а по падению – до глубины 800–1200 м.

Марганценосная пачка делится на две примерно равные по объему части: нижняя, включающая рудные залежи № 1–6, и верхняя, включающая залежи № 7–14 (рис. 4). Эти части разделяет мощный (20–30 м) пласт темно-серых известняков, в кровле которого, непосредственно в основании седьмой рудной залежи, установлен покров щелочных базальтов, преобразованных низкотемпературными метаморфогенными процессами в мусковит-кварц-кальцит-хлорит-альбитовые породы. Мощность базальтового тела составляет 5–10 м, по простиранию оно прослежено более чем на 1.2 км, по падению – на 400 м. Поверхность базальтов с разрывом перекрывается красноцветными марганценосными породами, а местами и непосредственно марганцевыми рудами. Другой, менее мощный (1–2 м) пласт базальтов установлен в серых известняках между десятой и одиннадцатой рудными залежами.

На месторождении преобладают марганцевые руды, запасы железных руд ограничены. Промежуточные по составу железо-марганцевые руды встречаются очень редко: даже участвуя в строении единых залежей пласты железных и марганцевых руд, как правило, хорошо индивидуализированы. В распределении руд установлены следующие закономерности. В нижней части рудоносной пачки в направлении с севера на юг железистые отложения сменяются марганцевыми. В результате на южном фланге месторождения в залежах № 1–6 присутствуют почти исключительно марганцевые руды, а небольшие линзы железных руд установлены только в самой верхней залежи № 6. В то же время на всем протяжении верхней части рудоносной пачки развиты оба типа руд, причем количество железных руд постепенно нарастает снизу вверх по разрезу так, что залежах № 9–14 соотношения объемов марганцевых и железных руд сопоставимы. Марганцевые руды здесь либо замещают железные руды по латерали, либо перекрывают их.

На месторождении развита мезо-кайнозойская латеритная кора выветривания линейно-площадного типа. Ее средняя мощность составляет от 30 до 40 м, в зонах тектонических нарушений достигает 100–120 м. Образующиеся в зоне окисления барит-свинцовых залежей церуссито-

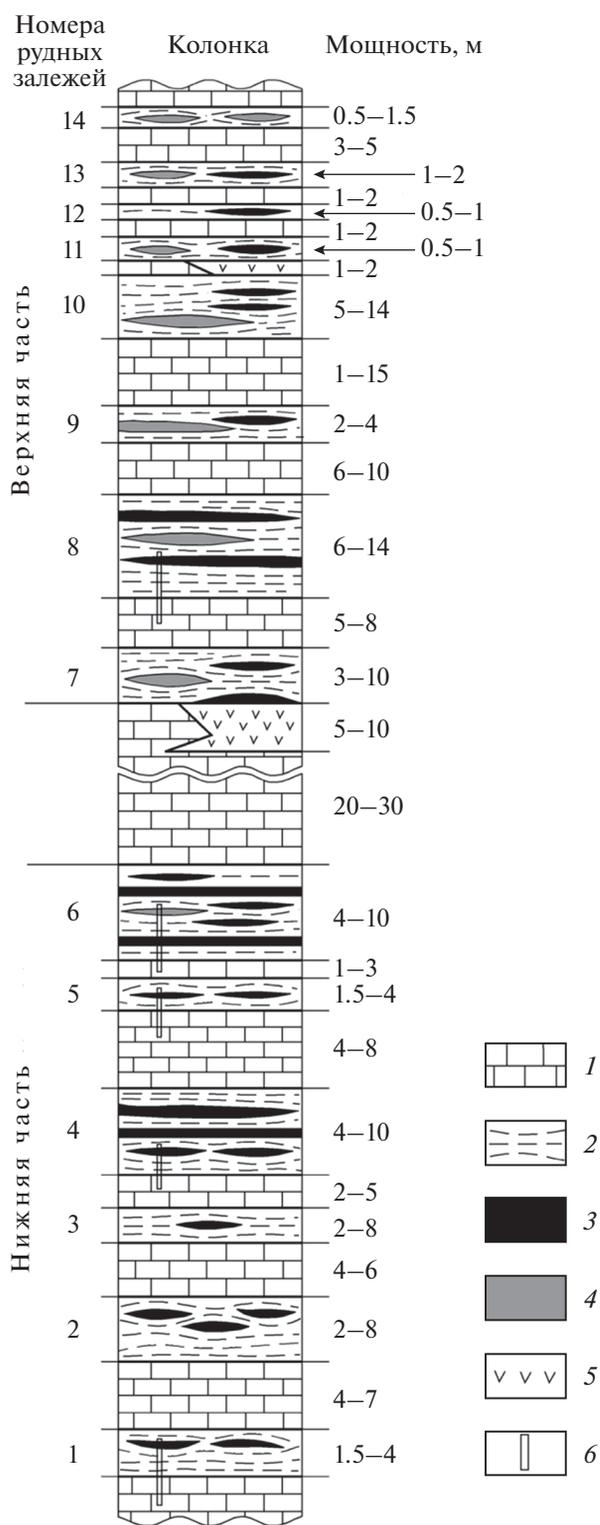


Рис. 4. Литологическая колонка рудоносной пачки западной части месторождения Ушкатын-III (по данным АО “Жайремский ГОК”, 2011 с упрощениями и дополнениями). 1 – известняки серые: в основном объеме пластов – темно-серые, в кровле переходящие в светло-серые; 2 – известняки красные с прослоями гематит-кальцитовых пород; 3 и 4 – руды: 3 – марганцевые, 4 – железные; 5 – трахибазальты; 6 – интервалы геохимического опробования в 2016–2018 гг.

вые руды представляют экономический интерес и разрабатываются.

### ХАРАКТЕРИСТИКА ПОРОД РУДОНОСНОЙ ПАЧКИ

Главными элементами ритмично построенной марганценовой пачки являются пласты серых известняков и рудные залежи.

Пласты серых известняков характеризуются простым и однообразным строением. Основной объем их сложен темно-серыми известняками, которые на месторождении являются “фоновыми” отложениями, то есть литифицированными карбонатными илами, сформировавшимися в периоды прекращения накопления железо- и марганценовых осадков. Темно-серые известняки представляют собой мелкозернистые породы с тонкой градационно-слоистой, местами массивной текстурой. Основная масса сложена кальцитом (80–95 об. %) и кварцем (5–20 об. %), в качестве второстепенных минералов (2–5 об. %) присутствуют альбит, мусковит, клинохлор и К-Mg-сметтит. Из аксессуарных минералов (<1 об. %) типичны сфалерит и пирит, реже встречаются галенит, апатит, рутил и циркон. Среднее содержание  $C_{орг}$  в темно-серых известняках составляет 0.1 мас. %, в единичных образцах достигает 0.3%. В кровле пластов темно-серые известняки постепенно переходят в светло-серые разновидности. По составу и строению обе породы практически идентичны. Небольшие различия выражены в меньшем содержании в светлых известняках сульфидов, но больше — альбита, мусковита и клинохлора.

Строение рудных залежей более сложное, обусловленное неравномерным распределением в них слоев и линз красных известняков, гематит-кальцитовых пород, железных и марганцевых руд. Количественные соотношения этих пород в пределах каждой залежи изменяются по разрезу и простиранию. Но практически всегда пласты марганцевых руд отделены от ниже и выше лежащих пластов серых известняков разными по мощности слоями красных известняков.

Красные известняки — это мелкозернистые, обычно тонко- градационно-слоистые или реже линзовидно-слоистые кальцитовые породы, окраска которых обусловлена присутствием тонкодисперсного гематита (3–5 об. %). Характерными минералами красных известняков являются также кварц (5–10 об. %), альбит (3–5 об. %) и мусковит (3–5 об. %), реже встречаются барит и апатит.

Красные известняки связаны постепенными переходами с гематит-кальцитовыми породами. От известняков их отличают высокие содержания гематита, большее разнообразие второстепенных минералов и более грубо выраженное линзовидно-слоистое строение. Основная масса породы образована гематитом и кальцитом, типичными

второстепенными и аксессуарными минералами являются кварц, браунит, родохрозит, мусковит, парсеттенсит, кариопилит, тальк, калиевый полевой шпат, альбит, циркон, рутил, барит, апатит, свабит и пиробелонит. Реже встречаются тефроит, андрадит, эгирин, родонит, натронамбулит, сапонит и кентролит.

Железные руды имеют простой минеральный состав. Главными минералами являются гематит (30–80 об. %), кальцит (20–50 об. %) и кварц (5–15 об. %), второстепенным — альбит (3–5 об. %), аксессуарными — мусковит, барит, апатит, свабит, пирит и галенит. Текстуры руд от тонко- до грубо-полосчатых.

Марганцевые руды — это мелкозернистые породы коричневого или черного цвета со слоистой и линзовидно-полосчатой текстурами от тонкой до грубой размерности. В их составе диагностировано около семи десятков минералов, большинство из которых относятся к аксессуарным фазам (Каюпова, 1974; Брусницын и др., 2018). По набору главных минералов руды делятся на два типа (названия даны по рудным минералам, представляющим интерес как источник марганца): гаусманнитовые и браунитовые.

Главными минералами гаусманнитовых руд являются гаусманнит, родохрозит, кальцит, тефроит, марганцевые гумиты (сонолит и аллеганит) и фриделит, второстепенными — гематит, якобсит, кариопилит, клинохлор, пеннантит и неотокит. Браунитовые руды сложены преимущественно (на 90 об. %) браунитом и кальцитом, местами с кварцем и альбитом, к типичным второстепенным минералам относятся гематит, кутнагорит, родохрозит, парсеттенсит, фриделит, пеннантит, родонит, манганаксинит и калиевый полевой шпат. Минеральный состав руд сформировался в ходе низкоградного метаморфизма отложений, сложенных оксидами марганца, карбонатным материалом “фоновых” осадков, с примесью кремнистого, алюмосиликатного и органического вещества. Различия в минеральном составе руд определяются неодинаковым содержанием в исходных осадках реакционноспособного органического вещества (ОВ). Браунитовые руды образуются в окислительных условиях за счет отложений, практически лишенных ОВ, а гаусманитовые (с тефроитом и родохрозитом) — в восстановительной субанаэробной обстановке, создаваемой за счет микробной деградации захороненного в осадках ОВ (Ниевнер, 1967; Рой, 1986; Брусницын, 2007). Для месторождения Ушкатын-III влияние ОВ на характер постседиментационных процессов подтверждено результатами изотопного анализа углерода слагающих руды карбонатов (Брусницын и др., 2020).

В марганцевых рудах установлен большой набор аксессуарных минералов: акантит, галенит, клаусталит, алтаит, киноварь, стибнит, церианит, пиррофанит, гетеролит, оксикальциоромеит, циркон,

кентролит, пирофиллит, тальк, мусковит, сапонит, цельзиан, саркинит, тилазит, ретциан, гаспарит, уэксилит, барит, целестин, монацит, апатит, свабит, пиробелонит, флюорит и др. Важно отметить наличие в составе пластовых марганцевых руд минералов, роднящих их с жильными гидротермальными рудами цветных металлов. Это, прежде всего, минералы, содержащие В, F, S, Cl, V, Cu, Zn, As, Sr, Ag, Sb, Te, Ba, Hg, Pb, а также минералы Mn и Zn, Mn и Pb – гетеролит  $ZnMn_2O_4$ , кентролит  $Pb_2Mn_2(Si_2O_7)O_2$  и пиробелонит  $PbMn(VO_4)(OH)$ .

В пределах месторождения гаусманнитовые и браунитовые руды развиты в сопоставимых количествах. Каждый из них обычно нацело слагает отдельные рудные пласты. Но, иногда оба типа руд участвуют в строении одного и того же рудного тела. В этом случае каждый из них формирует самостоятельные крупные фрагменты пласта, которые сменяют друг друга в латеральных направлениях и/или в разрезе. Частого переслаивания разных по составу руд в пределах единого пласта не наблюдалось. Предыдущими исследователями, опирающимися на данные геолого-разведочных работ, отмечались элементы фациальной зональности месторождения с преобладанием гаусманнитовых руд в северной его части, а браунитовых – в южной, но в деталях картина намного более сложная (Каюпова, 1974; Варенцов и др., 1993).

Таким образом, в породах западной части месторождения сохраняются типичные для осадочных пород слоистые текстуры: более тонкие в известняках и более грубые (линзовидно-, “узловато”-слоистые) в гематит-кальцитовых породах, железных и марганцевых рудах. Судя по петрографическим признакам, постседиментационные процессы не сопровождались интенсивным перераспределением вещества ни в пределах отдельных пластов, ни тем более в масштабах месторождения. Локальная миграция элементов возможна лишь на расстояние, сопоставимое с толщиной отдельных слоев породы. Химический состав пород в ключевых своих особенностях унаследован от состава исходных осадков. На участках тектонических деформаций рудоносной пачки местами развивается жильная минерализация. Как правило, прожилки имеют сегрегационную природу (их минеральный состав близок к составу вмещающих пород) и небольшие размеры (обычно 0.5–2 см по мощности и не более 20 см по удлинению). Жильная минерализация распространена лишь на отдельных участках месторождения и мало сказывается на строении и составе рудоносных отложений в целом.

## ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ МАРГАНЦЕНОСНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

### *Материалы и методика исследования*

Образцы для исследований были отобраны авторами в 2016–2018 гг. Опробование производи-

лось по нижним горизонтам южной части карьера Ушкатын-III, максимально полно вскрывающим рудоносную пачку на участках рудных залежей № 1, 4, 5, 6 и 8. Анализировались штучные пробы, представляющие основную массу всех разновидностей вмещающих пород и руд. Образцы с видимой (в штучках или шлифах) прожилковой минерализацией не анализировались. Количество проб каждой породы и руды пропорционально их распространению в рудоносной пачке.

Химический состав пород определен в Центральной аналитической лаборатории Всероссийского геологического института (ВСЕГЕИ). Работы выполнены по методикам, разработанным и аттестованным во ВСЕГЕИ в соответствии с ГОСТ 8.563-96 и ОСТ 41-08-205-2004. Содержания главных элементов Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K и P проанализированы рентгеноспектральным флюоресцентным методом на спектрометре ARL-9800 (Thermo Fisher Scientific (Ecublens) SARL, Швейцария); аналитик В.Н. Кириллов. Концентрации редких элементов Li, Be, Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Cd, Sn, Sb, Cs, Ba, Hf, Ta, W, Tl, Pb, Th и U, а также редкоземельных элементов La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb и Lu проанализированы методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) на спектрометре Elan-6100 (Perkin Elmer, США); аналитик Г.А. Олейникова. Усредненные результаты химических анализов сведены в таблицы 1–3.

Для всех изученных пород типична высокая дисперсия содержаний главных и, особенно, редких элементов. Кроме того, концентрации элементов аппроксимируются разными законами распределения (нормальным и логнормальным). По этой причине “типичную” концентрацию каждого элемента наиболее адекватно отражает не среднее арифметическое значение ( $\bar{x}$ ), а величина медианы ( $Me$ ). Именно этим параметром мы и будем оперировать ниже, рассматривая средние содержания каждого из проанализированных элементов.

### *Полученные результаты и их обсуждение*

**Главные элементы.** В составе вмещающих известняков преобладают кальций, кремний и летучие компоненты, общее содержание которых ( $CO_2 + H_2O$ ) определено как потеря при прокаливании (П.п.п.). Суммарное количество  $CaO + SiO_2 +$  П.п.п. составляет от 84.7 до 95.2, в среднем 92.3% от массы породы. Кальций всегда заметно преобладает над кремнием. Содержания оксидов алюминия, железа, марганца и магния не превышают первых массовых процентов, а титана, натрия, калия и фосфора составляет десятые и сотые доли процента. На диаграмме Ca–Si–(Mn + Fe)

Таблица 1. Средние содержания (мас. %) главных компонентов в породах месторождения Ушкагын-III

Компоненты	Известняки														
	Темно-серые (n = 6)				Светло-серые (n = 4)				Красные (n = 6)						
	Me	x	$\sigma$	$[C_i]_n$	$[C_i/C_{Al}]_n$	Me	x	$\sigma$	$[C_i]_n$	$[C_i/C_{Al}]_n$	Me	x	$\sigma$	$[C_i]_n$	$[C_i/C_{Al}]_n$
SiO <sub>2</sub>	11.45	11.95	8.40	0.18	1.54	12.52	14.63	8.98	0.19	1.08	5.82	7.54	7.00	0.09	0.57
TiO <sub>2</sub>	0.09	0.10	0.03	0.16	1.49	0.14	0.14	0.07	0.25	1.48	0.12	0.16	0.11	0.22	1.45
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.71	1.85	0.73	0.12	1.00	2.68	2.94	1.66	0.18	1.00	2.33	2.68	1.39	0.16	1.00
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>общ</sup>	0.68	0.87	0.46	0.11	0.99	0.84	0.96	0.35	0.14	0.78	1.11	1.56	1.15	0.19	1.18
MnO <sup>общ</sup>	1.09	1.24	0.72	10.90	92.78	2.00	2.00	1.28	20.00	108.63	2.36	2.38	1.12	23.60	146.80
MgO	1.09	1.00	0.32	0.40	3.44	0.80	0.87	0.22	0.29	1.61	1.37	1.34	0.63	0.50	3.16
CaO	45.73	45.31	5.27	10.31	89.73	45.33	43.72	4.93	10.22	56.77	47.55	46.50	4.59	10.72	68.18
Na <sub>2</sub> O	0.71	0.74	0.30	0.20	1.77	0.80	0.71	0.23	0.23	1.27	0.62	0.83	0.67	0.18	1.13
K <sub>2</sub> O	0.19	0.19	0.09	0.06	0.53	0.13	0.33	0.46	0.04	0.23	0.11	0.18	0.23	0.04	0.22
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	<0.05	<0.05	0.25	0.25	2.42	<0.05	<0.05	0.01	0.25	1.54	0.05	0.07	0.04	0.25	1.77
Ппп	37.00	36.87	3.41	—	—	32.00	33.40	3.72	—	—	38.35	36.80	4.84	—	—
Литохимические модули															
(Fe + Mn)/Ti	19.50	26.67	19.95	—	—	25.00	24.25	8.96	—	—	31.50	33.83	13.64	—	—
Al/(Al + Fe + Mn)	0.56	0.57	0.16	—	—	0.59	0.58	0.14	—	—	0.46	0.48	0.09	—	—
Mn/Fe	1.62	1.66	0.66	—	—	1.91	2.44	1.72	—	—	2.69	2.37	1.36	—	—
Si/Al	4.84	6.06	4.58	—	—	3.36	6.08	6.62	—	—	2.02	2.40	1.93	—	—

Таблица 1. Окончание

Компоненты	Гематит-кальцитовые породы (n = 3)										Руды									
	Гематитовые (n = 1)					Гаусманнитовые (n = 8)					Браунитовые (n = 11)									
	x	σ	[C] <sub>i,n</sub>	[C] <sub>i</sub> /[C] <sub>Al</sub> ] <sub>n</sub>	x*	[C] <sub>i,n</sub>	[C] <sub>i</sub> /[C] <sub>Al</sub> ] <sub>n</sub>	Me	x	σ	[C] <sub>i,n</sub>	[C] <sub>i</sub> /[C] <sub>Al</sub> ] <sub>n</sub>	Me	x	σ	[C] <sub>i,n</sub>	[C] <sub>i</sub> /[C] <sub>Al</sub> ] <sub>n</sub>			
SiO <sub>2</sub>	22.00	22.13	0.34	3.50	17.54	0.27	2.83	10.99	12.12	3.84	0.17	2.10	11.73	13.47	5.94	0.18	2.10			
TiO <sub>2</sub>	0.04	0.03	0.07	0.78	0.04	0.07	0.79	0.05	0.05	0.02	0.09	1.32	0.06	0.06	0.04	0.11	1.32			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.45	0.90	0.10	1.00	1.43	0.10	1.00	1.58	1.43	0.45	0.11	1.00	1.29	1.56	0.98	0.09	1.00			
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>общ</sup>	16.57	8.82	2.78	28.53	60.09	10.09	104.91	0.85	2.88	5.64	0.14	1.95	1.01	1.79	2.79	0.17	1.95			
MnO <sup>общ</sup>	10.57	6.13	106	1061	0.69	6.90	70.23	54.38	53.21	8.69	543.80	5385	47.72	42.74	17.32	477.20	5385			
MgO	1.31	1.07	0.48	4.88	0.45	0.16	1.70	1.00	1.01	0.36	0.37	1.59	0.38	0.69	0.65	0.14	1.59			
CaO	25.13	12.05	5.66	58.15	10.42	2.35	24.45	10.20	10.39	4.61	2.30	58.52	22.50	21.09	9.31	5.07	58.52			
Na <sub>2</sub> O	0.28	0.22	0.08	0.82	0.59	0.17	1.75	0.02	0.09	0.19	0.01	1.68	0.51	0.48	0.31	0.14	1.68			
K <sub>2</sub> O	0.65	0.47	0.21	2.13	0.36	0.12	1.20	0.01	0.07	0.15	0.00	0.74	0.20	0.37	0.49	0.06	0.74			
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.10	0.05	0.51	5.70	<0.05	0.25	2.89	<0.05	<0.05	<0.05	0.25	3.20	0.05	0.06	0.02	0.25	3.20			
Ппп	22.14	9.18	—	—	8.10	—	—	18.11	18.69	4.77	—	—	15.05	17.20	7.91	—	—			
Литохимические модули																				
(Fe + Mn)/Ti	1320	1210	—	—	1522	—	—	1387	1418	526	—	—	1061	1400	1687	—	—			
Al/(Al + Fe + Mn)	0.08	0.05	—	—	0.04	—	—	0.04	0.04	0.01	—	—	0.03	0.05	0.06	—	—			
Mn/Fe	1.15	1.22	—	—	0.01	—	—	74.48	71.28	40.13	—	—	51.51	109.85	175.47	—	—			
Si/Al	32.60	49.64	—	—	10.43	—	—	7.44	8.09	3.97	—	—	6.21	18.40	32.97	—	—			

Примечание. Статистические характеристики: Me – медиана, x – среднее арифметическое (x\* – единственное (x\* – единственный анализ железных гематитовых руд), σ – стандартное отклонение, n – число анализов. [C]<sub>i,n</sub> – нормированные концентрации элементов: [C]<sub>i,n</sub> = Me<sup>образец</sup> / C<sub>i</sub><sup>Upper crust</sup>, а [C]<sub>i</sub>/[C]<sub>Al</sub>]<sub>n</sub> – нормированные на алюминий концентрации элементов; [C]<sub>i</sub>/[C]<sub>Al</sub>]<sub>n</sub> = [Me/Me<sub>Al</sub>]<sup>образец</sup> / [C]<sub>i</sub>/[C]<sub>Al</sub>]<sup>Upper crust</sup>, где C<sub>i</sub> и C<sub>Al</sub> – средние концентрации элементов и алюминия в верхней части континентальной земной коры (Upper Crust) по (Li, Schoonmaker, 2003), Me и Me<sub>Al</sub> – медианы концентраций элементов (а не оксидов) и алюминия в породах месторождения Ушкатын-III. При расчетах литохимических модулей содержания компонентов в мас. % были переведены в атомные количества.

Таблица 2. Средние содержания (г/т) редких элементов в породах месторождения Ушкатын-III

Компо- ненты	Известняки														
	Темно-серые (n = 6)				Светло-серые (n = 4)				Красные (n = 6)						
	Me	x	$\sigma$	[C] <sub>i</sub> n	[C <sub>i</sub> /C <sub>Al</sub> ] <sub>n</sub>	Me	x	$\sigma$	[C] <sub>i</sub> n	[C <sub>i</sub> /C <sub>Al</sub> ] <sub>n</sub>	Me	x	$\sigma$	[C] <sub>i</sub> n	[C <sub>i</sub> /C <sub>Al</sub> ] <sub>n</sub>
Li	10.55	11.87	4.36	0.46	3.99	10.21	10.54	3.37	0.44	2.45	19.95	33.95	31.14	0.87	5.14
Be	1.03	1.14	0.23	0.32	2.79	<1	<1	—	—	—	2.01	2.47	1.50	0.63	3.70
Sc	1.50	1.57	0.64	0.11	0.93	1.97	2.00	0.69	0.14	0.78	1.82	2.57	2.16	0.13	0.77
V	14.65	15.56	8.94	0.10	0.91	13.33	20.88	22.75	0.10	0.53	3.90	4.22	1.61	0.03	0.17
Cr	3.23	3.40	1.24	0.05	0.41	3.64	3.91	1.58	0.05	0.29	2.52	2.49	0.97	0.04	0.22
Co	1.79	1.82	0.43	0.11	0.92	1.27	4.29	6.58	0.07	0.41	5.45	22.03	29.59	0.32	1.90
Ni	5.48	4.70	2.78	0.10	0.87	3.66	3.79	3.18	0.07	0.37	5.33	5.83	4.21	0.10	0.58
Cu	4.08	4.17	2.75	0.10	0.91	2.60	3.16	2.32	0.07	0.37	1.00	1.02	0.05	0.03	0.15
Zn	255	620	749	3.81	33.10	199.80	212.43	204.41	2.98	16.44	152.50	128.80	89.08	2.28	13.50
Ga	1.43	1.83	1.01	0.08	0.69	2.05	2.09	1.12	0.11	0.63	1.31	1.70	1.14	0.07	0.43
Ge	0.21	0.22	0.09	0.14	1.23	0.22	0.48	0.60	0.15	0.82	0.55	0.70	0.64	0.37	2.19
As	2.56	3.90	3.43	1.60	14.22	6.53	8.29	5.88	4.08	22.99	10.70	15.83	15.49	6.69	40.53
Rb	5.52	6.42	3.57	0.05	0.44	2.00	14.05	24.10	0.02	0.10	3.63	4.50	3.68	0.03	0.20
Sr	314	337	91	0.90	7.81	470.00	801.50	810.04	1.34	7.40	420.50	477.67	186.16	1.20	7.13
Y	8.86	9.55	3.29	0.40	3.50	7.49	7.49	0.64	0.34	1.88	9.02	10.03	2.69	0.41	2.43
Zr	15.95	18.62	11.36	0.09	0.82	28.30	27.20	13.71	0.17	0.92	17.45	20.03	12.64	0.10	0.61
Nb	0.65	0.93	0.69	0.04	0.38	1.24	1.26	0.56	0.08	0.45	0.81	0.96	0.50	0.05	0.32
Mo	0.84	0.96	0.35	0.53	4.67	1.03	3.66	5.50	0.64	3.63	0.92	1.01	0.35	0.58	3.48
Cd	0.55	3.43	4.71	5.50	61.11	0.52	0.70	0.65	5.20	36.62	0.11	0.17	0.11	1.10	8.33
Sn	0.76	0.78	0.10	0.23	2.01	0.80	0.80	0.06	0.24	1.34	0.73	0.74	0.14	0.22	1.33
Sb	0.12	0.13	0.03	0.60	4.44	0.34	0.30	0.13	1.70	7.98	0.11	0.48	0.82	0.55	2.78
Cs	0.44	0.89	1.10	0.12	1.04	0.26	0.90	1.40	0.07	0.39	1.18	0.98	0.59	0.32	1.92
Ba	43.8	145	222	0.08	0.67	1673.50	1785.50	1730.55	2.94	16.19	728.50	2143.60	3517.67	1.28	7.58
Hf	0.36	0.47	0.35	0.09	0.78	0.77	0.73	0.36	0.19	1.06	0.42	0.52	0.37	0.11	0.62
Ta	<0.1	<0.1	—	—	—	<0.1	<0.1	—	—	—	<0.1	<0.1	—	—	—
W	<0.5	<0.5	—	—	—	0.50	0.57	0.15	0.38	2.07	0.51	0.57	0.10	0.39	2.27
Tl	0.26	0.26	0.12	0.49	4.13	0.65	0.63	0.51	1.23	6.54	0.17	0.66	1.21	0.32	1.84
Pb	219	467	546	12.88	112.14	351	6768	13028	20.65	113.91	92.10	148.68	167.74	5.42	32.15
Th	0.87	1.10	0.80	0.08	0.69	1.66	1.54	0.78	0.15	0.84	1.17	1.16	0.38	0.11	0.64
U	0.73	0.84	0.41	0.26	2.25	1.13	2.15	2.75	0.40	2.21	0.32	0.33	0.12	0.11	0.67

Таблица 2. Окончание

Компо- ненты	Гематит-кальцитовые породы										Руды												
	Гематитовые (n = 3)					Гематитовые (n = 1)					Гаусманнитовые (n = 8)					Браунитовые (n = 11)							
	x	σ	[C] <sub>i</sub>	[C] <sub>i</sub> /C <sub>Al</sub>	x*	[C] <sub>i</sub>	[C] <sub>i</sub> /C <sub>Al</sub>	Me	x	σ	[C] <sub>i</sub>	[C] <sub>i</sub> /C <sub>Al</sub>	Me	x	σ	[C] <sub>i</sub>	[C] <sub>i</sub> /C <sub>Al</sub>	Me	x	σ	[C] <sub>i</sub>	[C] <sub>i</sub> /C <sub>Al</sub>	
Li	34.93	17.81	1.52	15.43	13.8	0.60	6.18	15.55	17.64	8.24	0.68	6.30	14.10	19.29	11.96	0.61	7.05						
Be	2.04	0.52	0.64	6.46	7.10	2.22	22.79	2.71	3.47	2.26	0.85	7.87	1.35	2.04	1.52	0.42	4.84						
Sc	1.18	0.69	0.08	0.86	1.76	0.13	1.29	1.34	1.39	0.43	0.10	0.89	1.17	1.65	1.31	0.08	0.96						
V	32.83	10.56	0.23	2.38	7.48	0.05	0.55	22.15	25.99	14.89	0.16	1.47	12.30	24.50	37.80	0.09	1.01						
Cr	12.69	10.36	0.18	1.87	<1.0	—	—	11.55	10.20	3.42	0.17	1.56	12.40	10.82	5.65	0.18	2.07						
Co	15.00	10.60	0.88	8.98	8.85	0.52	5.37	33.50	32.82	19.71	1.97	18.38	7.67	11.53	8.31	0.45	5.20						
Ni	56.00	23.35	1.02	10.36	16.4	0.30	3.07	27.15	37.98	34.69	0.49	4.60	21.60	30.00	14.52	0.39	4.52						
Cu	21.52	15.36	0.55	5.61	2.98	0.08	0.79	1.80	23.50	60.82	0.05	0.43	20.70	35.49	46.29	0.53	6.11						
Zn	658	777	9.82	99.83	38.7	0.58	5.95	2405	1921	1255	36	334	221	364	261	3.30	37.97						
Ga	3.57	2.25	0.20	2.02	1.33	0.07	0.76	11.10	10.65	1.81	0.62	5.75	9.16	8.78	3.52	0.51	5.86						
Ge	0.55	0.31	0.37	3.76	2.61	1.74	18.07	0.54	1.01	1.09	0.36	3.38	0.18	9.38	30.39	0.12	1.39						
As	181.33	42.78	113	1175	323	202	2125	615	1430	2140	—	384.38	40.50	53.20	40.99	25.31	297.79						
Rb	54.64	60.10	0.50	5.05	14.5	0.13	1.36	<2	—	—	—	—	4.02	22.54	56.33	0.04	0.42						
Sr	718	459	2.05	20.86	144	0.41	4.24	201	253	192	0.57	5.35	429	1330	1574	1.23	14.11						
Y	6.71	1.94	0.31	3.10	7.21	0.33	3.38	6.91	7.56	3.42	0.31	2.93	7.21	8.59	7.58	0.33	3.77						
Zr	19.11	13.84	0.11	1.14	18.6	0.11	1.13	21.60	21.28	6.89	0.13	1.18	19.80	24.97	23.09	0.12	1.34						
Nb	0.71	0.33	0.05	0.48	0.58	0.04	0.40	0.74	0.74	0.15	0.05	0.46	0.76	1.12	0.98	0.05	0.58						
Mo	3.32	2.29	2.08	21.56	6.29	3.93	41.38	3.99	5.80	5.31	2.49	23.75	2.07	2.22	1.11	1.29	15.22						
Cd	0.36	0.28	3.60	46.75	<0.1	—	—	<0.1	—	—	—	—	0.60	0.93	1.02	6.00	88.24						
Sn	0.96	0.35	0.29	2.97	0.53	0.16	1.66	1.56	1.48	0.42	0.47	4.42	1.43	1.31	0.51	0.43	5.01						
Sb	2.95	3.50	14.75	127.71	1.12	5.60	49.12	<0.1	—	—	—	—	<0.1	0.18	0.27	0.50	4.90						
Cs	27.37	40.26	7.40	75.63	2.64	0.71	7.39	0.87	5.52	12.97	0.24	2.20	0.84	5.00	13.23	0.23	2.63						
Ba	511	588	0.90	9.12	280	0.49	5.06	1285	2430	2286	2.25	21.01	1180	1576	1490	2.07	23.84						
Hf	0.37	0.33	0.09	0.94	0.45	0.11	1.16	0.43	0.43	0.15	0.11	1.00	0.52	0.58	0.53	0.13	1.50						
Ta	<0.1	—	—	—	<0.1	—	—	<0.1	<0.1	—	—	—	<0.1	—	—	—	—						
W	1.52	0.24	1.17	11.61	<0.5	—	—	0.83	1.06	0.66	0.64	5.81	0.56	0.99	0.86	0.43	4.84						
Tl	2.07	2.98	3.91	38.40	1.32	2.49	24.81	<0.1	—	—	—	—	0.60	6.88	14.70	1.13	12.61						
Pb	340	219	20.00	203.48	371	21.82	224.96	5.21	85.82	217	0.31	2.86	51.80	680	1070	3.05	35.10						
Th	0.61	0.38	0.06	0.57	0.83	0.08	0.78	0.59	0.63	0.27	0.05	0.50	0.74	0.84	0.75	0.07	0.78						
U	0.21	0.04	0.08	0.76	0.42	0.15	1.54	1.25	1.34	0.75	0.45	4.13	0.72	0.76	0.29	0.26	2.94						

Примечание. Статистические характеристики: Me – медиана, x – среднее арифметическое (x\* – единичный анализ), σ – стандартное отклонение, n – число анализов. [C]<sub>i</sub> – нормированные концентрации элементов; [C]<sub>i</sub> = Me<sub>образец</sub> / C<sub>i</sub><sup>Upper crust</sup>, а [C]<sub>i</sub>/C<sub>Al</sub> – нормированные на алюминий концентрации элементов; [C]<sub>i</sub>/C<sub>Al</sub> = [Me/Me<sub>Al</sub>]<sup>образец</sup> / [C]<sub>i</sub>/C<sub>Al</sub><sup>Upper crust</sup>, где C<sub>i</sub> и C<sub>Al</sub> – средние концентрации элементов и алюминия в верхней части континентальной земной коры (Upper Crust) по (Li, Schoonmaker, 2003), Me и Me<sub>Al</sub> – медианы концентраций элементов (а не оксидов) и алюминия в породах месторождения Ушкатын-III.

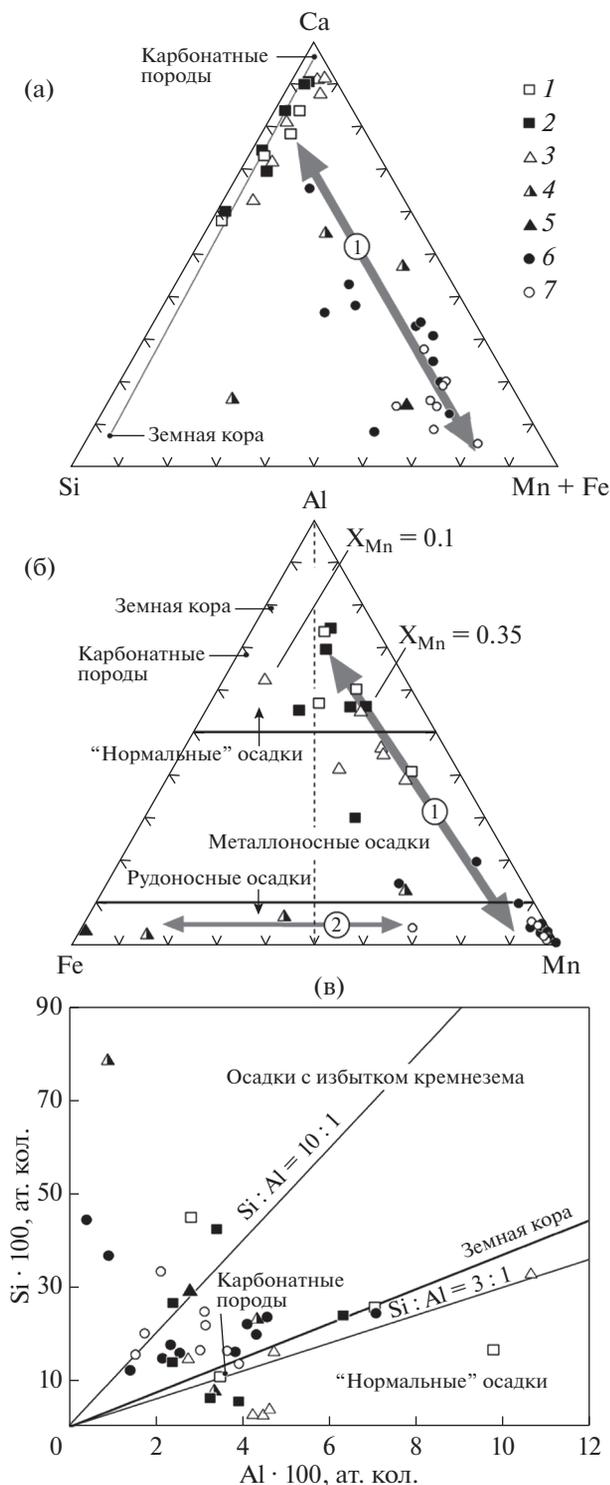
Таблица 3. Средние содержания (г/г) редкоземельных элементов в породах месторождения Ушкатын-III

Компоненты	Известняки																	
	Темно-серые (n = 6)						Светло-серые (n = 4)						Красные (n = 6)					
	Me	x	$\sigma$	$[C_i]_n$	$[C_i/C_{Al}]_n$		Me	x	$\sigma$	$[C_i]_n$	$[C_i/C_{Al}]_n$		Me	x	$\sigma$	$[C_i]_n$	$[C_i/C_{Al}]_n$	
La	4.71	5.81	3.84	0.16	1.37		2.65	2.85	0.60	0.09	0.49		3.16	3.16	0.85	0.11	0.67	
Ce	8.14	9.47	6.04	0.14	1.22		4.16	5.02	1.99	0.07	0.40		2.62	3.63	2.35	0.05	0.29	
Pr	1.08	1.31	0.65	0.16	1.43		0.75	0.80	0.18	0.11	0.59		0.96	1.00	0.30	0.15	0.93	
Nd	4.43	5.31	0.58	0.17	1.48		3.33	3.47	0.63	0.13	0.71		4.68	4.73	1.50	0.18	1.15	
Sm	0.95	1.20	0.64	0.21	1.85		0.77	0.80	0.15	0.17	0.49		1.06	1.09	0.39	0.24	1.51	
Eu	0.26	0.31	0.16	0.24	2.06		0.23	0.22	0.03	0.21	0.95		0.30	0.31	0.11	0.27	1.74	
Gd	1.17	1.35	0.60	0.30	2.60		0.89	0.92	0.13	0.23	1.16		1.29	1.32	0.48	0.33	2.10	
Tb	0.18	0.21	0.09	0.30	2.50		0.15	0.15	0.02	0.25	1.25		0.20	0.20	0.07	0.33	2.03	
Dy	1.16	1.27	0.47	0.33	2.86		0.95	0.99	0.11	0.27	1.32		1.20	1.19	0.31	0.34	2.17	
Ho	0.25	0.27	0.09	0.34	3.09		0.21	0.22	0.02	0.28	1.49		0.26	0.26	0.07	0.35	2.35	
Er	0.69	0.72	0.19	0.35	2.95		0.58	0.60	0.06	0.29	1.64		0.73	0.72	0.16	0.37	2.28	
Tm	0.11	0.11	0.03	0.34	3.06		0.09	0.10	0.01	0.28	1.57		0.11	0.11	0.02	0.34	2.24	
Yb	0.63	0.67	0.18	0.32	2.69		0.62	0.64	0.10	0.31	1.58		0.69	0.69	0.16	0.35	2.16	
Lu	0.10	0.11	0.03	0.31	2.78		0.11	0.11	0.02	0.34	1.68		0.12	0.12	0.03	0.38	2.44	
$\Sigma P39$	23.30	28.11	15.34	0.17	1.45		15.28	16.85	3.90	0.11	0.60		17.33	18.50	5.87	0.12	0.61	
Ce/Ce*	0.79	0.79	0.17	—	—		0.68	0.74	0.14	—	—		0.44	0.44	0.19	—	—	
Eu/Eu*	0.89	0.90	0.04	—	—		0.96	0.98	0.07	—	—		0.97	0.96	0.13	—	—	
(La/Lu) <sub>n</sub>	0.51	0.55	0.20	—	—		0.30	0.29	0.05	—	—		0.30	0.29	0.05	—	—	
(La/Sm) <sub>n</sub>	0.69	0.70	0.15	—	—		0.54	0.54	0.08	—	—		0.42	0.45	0.10	—	—	
(Gd/Yb) <sub>n</sub>	0.95	1.01	0.19	—	—		0.74	0.74	0.09	—	—		0.90	0.97	0.18	—	—	

Таблица 3. Окончание

Компоненты	Руды																
	Гематит-кальцитовые породы (n = 3)				Гематитовые (n = 1)				Гаусманнитовые (n = 8)				Браунитовые (n = 11)				
	x	σ	[C] <sub>i,n</sub>	[C] <sub>i</sub> /C <sub>Al</sub> ] <sub>n</sub>	x*	[C] <sub>i,n</sub>	[C] <sub>i</sub> /C <sub>Al</sub> ] <sub>n</sub>	Me	x	σ	[C] <sub>i,n</sub>	[C] <sub>i</sub> /C <sub>Al</sub> ] <sub>n</sub>	Me	x	σ	[C] <sub>i,n</sub>	[C] <sub>i</sub> /C <sub>Al</sub> ] <sub>n</sub>
La	5.19	2.45	0.17	1.76	5.36	0.18	1.84	10.70	9.96	3.35	0.36	3.33	7.31	7.65	5.40	0.24	2.81
Ce	9.44	6.80	0.16	1.65	11.90	0.21	2.11	13.05	14.13	5.32	0.23	2.10	0.68	13.23	9.72	0.15	1.72
Pr	1.12	0.53	0.17	1.73	1.45	0.22	2.27	1.63	1.60	0.40	0.25	2.31	1.26	1.66	1.36	0.19	2.21
Nd	4.71	2.25	0.18	1.84	6.21	0.24	2.46	6.53	6.43	1.46	0.25	2.34	5.29	6.76	5.68	0.20	2.34
Sm	1.10	0.47	0.24	2.51	1.49	0.33	3.44	1.32	1.42	0.37	0.29	2.76	1.09	1.46	1.34	0.24	2.81
Eu	0.26	0.10	0.24	2.41	0.40	0.36	3.76	0.38	0.40	0.10	0.35	3.32	0.29	0.38	0.34	0.26	3.05
Gd	1.19	0.44	0.31	3.09	1.60	0.41	4.21	1.70	1.69	0.47	0.44	4.05	1.25	1.61	1.49	0.32	3.68
Tb	0.18	0.07	0.30	2.92	0.25	0.42	4.11	0.26	0.24	0.07	0.43	3.87	0.18	0.23	0.21	0.30	3.31
Dy	1.04	0.41	0.30	3.00	1.36	0.39	3.98	1.36	1.29	0.35	0.39	3.60	1.07	1.34	1.20	0.31	3.50
Ho	0.19	0.07	0.26	2.74	0.30	0.41	4.39	0.26	0.25	0.07	0.35	3.44	0.22	0.27	0.23	0.30	3.59
Er	0.54	0.23	0.27	2.70	0.75	0.38	3.80	0.70	0.67	0.21	0.35	3.21	0.63	0.74	0.65	0.32	3.56
Tm	0.08	0.03	0.25	2.60	0.12	0.38	3.95	0.10	0.10	0.03	0.31	2.98	0.09	0.10	0.09	0.28	3.31
Yb	0.51	0.23	0.26	2.55	0.67	0.34	3.39	0.64	0.62	0.18	0.32	2.93	0.52	0.63	0.55	0.26	2.94
Lu	0.09	0.04	0.28	2.92	0.11	0.34	3.62	0.10	0.10	0.03	0.31	2.98	0.07	0.10	0.09	0.22	2.57
ΣРЗЭ	25.65	16.95	0.18	1.87	31.97	0.21	2.36	38.41	38.90	10.85	0.28	2.56	26.27	36.18	27.53	0.19	2.17
Ce/Ce*	0.85	0.23	—	—	0.98	—	—	0.89	0.84	0.22	—	—	0.96	0.92	0.27	—	—
Eu/Eu*	0.87	0.06	—	—	0.98	—	—	0.94	0.97	0.08	—	—	0.95	0.97	0.09	—	—
(La/Lu) <sub>n</sub>	0.71	0.26	—	—	0.52	—	—	1.08	1.18	0.52	—	—	0.75	0.96	0.63	—	—
(La/Sm) <sub>n</sub>	0.70	0.06	—	—	0.54	—	—	1.13	1.05	0.22	—	—	0.78	0.91	0.39	—	—
(Gd/Yb) <sub>n</sub>	1.29	0.38	—	—	1.22	—	—	1.43	1.44	0.34	—	—	1.31	1.25	0.39	—	—

Примечание. Статистические характеристики: Me — медиана, x — среднее арифметическое (x\* — единственное (x\* образец / C<sub>i</sub><sup>Upper crust</sup>), σ — стандартное отклонение, n — число анализов. [C]<sub>i,n</sub> — нормированные концентрации элементов: [C]<sub>i,n</sub> = Me<sup>образец</sup> / C<sub>i</sub><sup>Upper crust</sup>, а [C]<sub>i</sub>/C<sub>Al</sub>]<sub>n</sub> — нормированные на алюминий концентрации элементов: [C]<sub>i</sub>/C<sub>Al</sub>]<sub>n</sub> = [Me/Me<sub>Al</sub>]<sup>образец</sup> / [C<sub>i</sub>/C<sub>Al</sub>]<sup>Upper crust</sup>, где C<sub>i</sub> и C<sub>Al</sub> — средние концентрации элементов и алюминия в верхней части континентальной земной коры (Upper Crust) по (Li. Schoopmaker. 2003), Me и Me<sub>Al</sub> — медианы концентраций элементов (а не оксидов) и алюминия в породах месторождения Ушкатын-III. Ce/Ce\* и Eu/Eu\* — цериевая и европиевая аномалии соответственно рассчитаны по формулам Ce/Ce\* = Ce/Upper crust / 0.5(La/La<sup>Upper crust</sup> + Nd/Nd<sup>Upper crust</sup>) и Eu/Eu\* = Eu/Upper crust / 0.5(Sm/Sm<sup>Upper crust</sup> + Gd/Gd<sup>Upper crust</sup>).



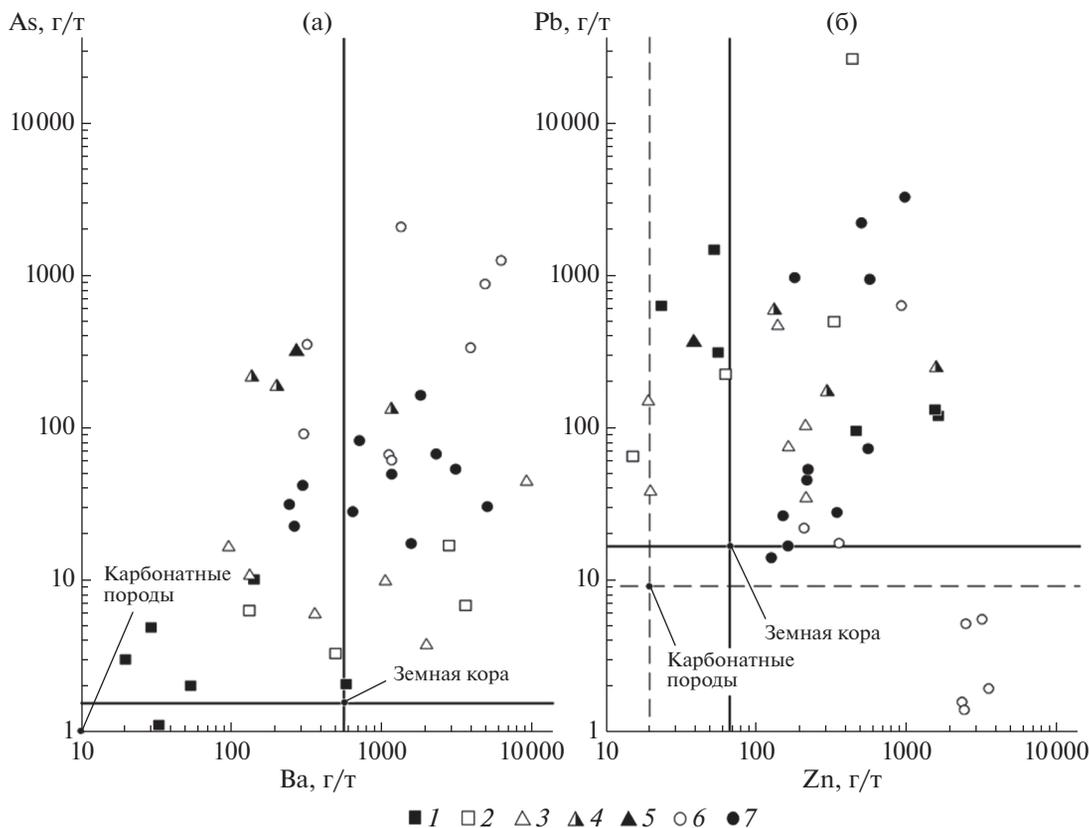
точки составов известняков располагаются в верхней части Ca–Si стороны диаграммы, на или чуть правее линии, соединяющей точки средних составов карбонатных пород и земной коры (рис. 5а). По значения титанового ( $(Fe + Mn)/Ti = 11–66$ ) и алюминиевого модулей ( $Al/(Al + Fe + Mn) = 0.30–0.75$ ) составы известняков варьируют от

**Рис. 5.** Соотношения содержаний главных элементов в породах месторождения Ушкатын-III. 1–7 – породы месторождения Ушкатын-III: 1–3 – известняки: 1 – темно-серые, 2 – светло-серые, 3 – красные; 4 – гематит-кальцитовые породы; 5–7 – руды: 5 – гематитовые, 6 – гаусманнитовые, 7 – браунитовые. Соотношения содержаний элементов даны в пересчете на атомные количества. Серыми стрелками показаны изменения состава породы при переходе от вмещающих известняков к рудам и обратно (1) и при переходе от железных руд к марганцевым и обратно (2). Соотношения элементов в средних составах карбонатных пород даны по (Перельман, 1989), в среднем для верхней части континентальной земной коры (Upper Crust) по (Li, Schoonmaker, 2003).  $X_{Mn}$  – относительная доля марганца,  $X_{Mn} = Mn/(Mn + Fe + Al)$ .  $r$  – коэффициент корреляции для пород месторождения Ушкатын-III.

“нормальных” до металлоносных осадков (рис. 6б). Безрудные темно- и светло-серые известняки в большинстве случаев сопоставимы с “нормальным” осадками (средние значения  $(Fe + Mn)/Ti = 20$  и  $25$ ,  $Al/(Al + Fe + Mn) = 0.56$  и  $0.59$  соответственно), а рудовмещающие красные известняки (средние значения  $(Fe + Mn)/Ti = 32$ ,  $Al/(Al + Fe + Mn) = 0.46$ ) – с металлоносным. При этом снижение величины  $Al/(Al + Fe + Mn)$  обусловлено не уменьшением концентраций алюминия, а ростом – железа и марганца. Средние же содержания алюминия – главного элемента-индикатора присутствия в осадке обломочного материала – в светло-серых и красных известняках ( $Al_2O_3 = 2.68$  и  $2.33$  мас. % соответственно) даже выше, чем в темно-серых породах ( $Al_2O_3 = 1.71$  мас. %).

Главной особенностью химического состава всех известняков являются высокие концентрации марганца (рис. 5б). Даже в разделяющих рудные залежи темно- и светло-серых известняках содержания этого элемента ( $MnO = 0.59–3.24$ , в среднем  $1.09$  и  $2.00$  мас. % соответственно) в  $10–35$  раз превышает соответствующие показатели для земной коры ( $MnO = 0.10\%$  (Li, Schoonmaker, 2003)) и в среднем для карбонатных пород ( $MnO = 0.11\%$  (Юдович, Кетрис, 2014)). В непосредственно рудовмещающих красных известняках концентрации марганца еще выше ( $MnO = 0.97–4.17$ , в среднем  $2.36$  мас. %). В тоже время, содержание железа в известняках невысокие ( $Fe_2O_3^{общ} = 0.52–3.90\%$ ), и в среднем немного увеличивающиеся при переходе от темно-серых разновидностей к светло-серым и далее к красным ( $Fe_2O_3^{общ} = 0.68, 0.84$  и  $1.11\%$  соответственно). В этом же ряду последовательно увеличивается средняя величина отношения  $Mn/Fe$  от  $1.62$  до  $1.91$  и  $2.69$ .

В составе гематит-кальцитовых пород, железных и марганцевых руд доминируют кремний, железо, марганец, кальций и летучие компоненты. Общее содержание  $SiO_2 + Fe_2O_3^{общ} + MnO + CaO + П.п.п.$  варьирует от  $93.7$  до  $98.9\%$ , в сред-



**Рис. 6.** Соотношение содержаний редких элементов в породах месторождения Ушкатын-III. 1–7 – породы месторождения Ушкатын-III: 1–3 – известняки: 1 – темно-серые, 2 – светло-серые, 3 – красные; 4 – гематит-кальцитовые породы; 5–7 – руды: 5 – гематитовые, 6 – гаусманнитовые, 7 – браунитовые.

нем равно 96.7%. Количества оксидов алюминия и магния составляют первые проценты от массы породы, а титана, натрия, калия и фосфора – менее одного процента. По соотношению главных компонентов породы различаются.

Гематит-кальцитовые породы характеризуются широким размахом содержаний всех петрогенных элементов ( $SiO_2 = 5–47$ , в среднем 22%;  $Fe_2O_3^{общ} = 6.5–22.9$ , в среднем 16.6%;  $MnO = 3.5–14.5$ , в среднем 10.6%;  $CaO = 12.3–36.2$ , в среднем 25.13%; П.п.п. = 12.4–30.6, в среднем 25.13%). По значению титанового ( $(Fe + Mn)/Ti = 380–2685$ , в среднем 1320) и алюминиевого модулей ( $Al/(Al + Fe + Mn) = 0.03–0.13$ , в среднем 0.08) эти породы сопоставимы с металлоносными или с “рудноносными” отложениями, то есть, обогащены или сильно обогащенными железом и марганцем относительно “нормальных” осадков. Причем по соотношению рудных элементов гематит-кальцитовые породы могут быть железистыми ( $Mn/Fe = 0.17$ ), железо-марганцевыми ( $Mn/Fe = 0.76$ ) и марганцевыми ( $Mn/Fe = 2.51$ ) (рис. 5б).

В тоже время геохимическая специализация собственно руд выражена очень четко: они обогащены либо железом ( $Mn/Fe = 0.01$ ), либо марган-

цем ( $Mn/Fe = 2.42–623.44$ , в среднем 93.61). Дифференциация металлов проявлена даже в том случае, когда железные и марганцевые руды участвуют в строении единых залежей. В гематитовых рудах содержания железа ( $Fe_2O_3 = 60.1\%$ ) в 3–7 раз больше, чем кремния, кальция и летучих. Аналогичным образом в гаусманнитовых рудах содержания марганца ( $MnO = 36.1–65.1$ , в среднем 54.4%) превышает количества каждого из этих же элементов в 3–5 раз. Вместе с тем, химический состав браунитовых руд более вариативный, содержания кремния ( $SiO_2 = 7.4–26.7$ , в среднем 11.7%), кальция ( $CaO = 6.1–39.9$ , в среднем 22.5%) и летучих компонентов (П.п.п. = 4.1–30.4, в среднем 15.1%) в них бывают сопоставимыми с содержаниями марганца или, редко, даже выше их ( $MnO = 11.5–65.9$ , в среднем 47.72%). Содержания кальция в браунитовых рудах, как правило, выше, чем в гематитовых и гаусманнитовых (рис. 5а). По значениям литохимических индикаторов ( $(Fe + Mn)/Ti = 158–6544$ , в среднем 1408;  $Al/(Al + Fe + Mn) = 0.01–0.20$ , в среднем 0.05) все руды отвечают отложениям, резко обогащенным железом или марганцем (рис. 5б).

Главные закономерности вариаций химического состава пород рудоносной пачки сводятся к

следующим. В карбонатном типе литологического разреза переход от вмещающих пород к рудам сопровождается ростом содержаний железа или марганца и соответствующим снижением концентраций кальция, при почти неизменных количествах кремния, сопоставимых со средними содержаниями этого элемента в известняках. Все породы месторождения за исключением железных руд обогащены марганцем. Руды имеют четкую геохимическую специализацию на железные и марганцевые. Но, разделяющие их пласты гематит-кальцитовых пород характеризуются широкими вариациями отношения Mn/Fe. По соотношению кремния и алюминия изученные породы ( $Si/Al = 0.70-86.90$ ) относятся либо к “нормальным” осадкам, накапливающим кремний преимущественно в составе алюмосиликатного материала (в земной коре  $Si/Al = 3.7/1$ , в минералах глины  $Si/Al \leq 3/1$ ), либо к отложениям с избытком кремния ( $Si/Al > 3/1$ ). В последнем случае кремнезем поступал в область седиментации не только в составе обломочного терригенного материала, но также и из дополнительных источников. Такими могли быть биогенное вещество и/или гидротермальные растворы. Но, несмотря на широкий разброс содержаний кремния и алюминия, на классификационной диаграмме большинство точек состав проанализированных образцов группируются вблизи точки, отвечающей среднему соотношению этих элементов в карбонатных породах (рис. 5в).

**Редкие элементы.** Изученные породы обогащены As, Zn и Pb (рис. 6). В безрудных темно- и светло-серых известняках среднее содержание As (2.6–6.5 г/т) в 1.5–4 раза выше, чем его среднее содержание в верхней части континентальной земной коры (Upper crust) – 1.6 г/т (по (Li, Schoonmaker, 2005)). В других породах концентрации As еще больше – в среднем 10.7–615 г/т, т.е. в 6–380 раза выше значений для земной коры. Максимальные содержания As установлены в гаусманнитовых рудах. Концентрации Zn в большинстве случаев в 2–40 раз превышают его содержание в земной коре (67 г/т). И только в 8 из 39 образцов концентрации Zn сопоставимы или ниже показателя для земной коры. Средние концентрации Zn составляют 153–2405 г/т. Средние содержания Pb в известняках, гематит-кальцитовых породах, гематитовых и браунитовых рудах 52–371 г/т. Это больше, чем в земной коре (17 г/т) в 3–22 раза. Но, в гаусманнитовых рудах средние концентрации Pb (5 г/т) почти в 3 раза ниже его среднего содержания в земной коре. Таким образом, за редким исключением породы рудоносной пачки характеризуются сверхнормативными содержаниями As, Zn и Pb. Данная особенность становится еще более очевидной, если сравнивать составы рудоносных отложений не со средними содержаниями элементов земной корой, а со средним составом карбонатных пород, где кон-

центрации As, Zn и Pb равны 1, 20 и 9 г/т соответственно (по (Перельман, 1989)). Кроме того, необходимо отметить высокие концентрации Ba в большинстве образцов марганцевых руд и некоторых светло-серых и красных известняков. Средние содержания Ba в марганцевых рудах (1180–1285 г/т), почти в 2 раза превышающие содержания этого элемента в земной коре (570 г/т) и более чем в 10 раз – в карбонатных породах (10 г/т).

Средние концентрации других редких элементов в изученных породах, как правило, сопоставимы или ниже, чем их средние содержания в земной коре. Это относится, в том числе и к Ge и Tl, повышенные концентрации которых в рудах отмечали предыдущие исследователи (Каюпова, 1974; Варенцов и др., 1993). Одной из причин низких содержаний многих микроэлементов является существенное разбавление металлоносной компоненты исходных осадков фоновым карбонатным материалом. В данном случае корректнее сопоставлять не абсолютные концентрации элементов, а нормированные на алюминий:  $[C_i/C_{Al}]_n = [C_i/C_{Al}]_{\text{образец}}/[C_i/C_{Al}]_{\text{эталон}}$ , где в качестве эталона чаще всего используется сланцы (PAAS, NASC) или средние концентрации элементов в земной коре (Upper crust) (Li, Schoonmaker, 2003; Brum-sack, 2006; Tribovillard et al., 2006). Принимая, что главным источником алюминия в осадках служит терригенный материал, расчет нормированного коэффициента концентрации позволяет оценить степень обогащения изучаемых пород теми или иными элементами относительно фонового обломочного вещества. Если  $[C_i/C_{Al}]_n \approx 1$ , то концентрации данного элемента сопоставимы с его содержанием в обломочной части осадочной породы – это, так называемые, “литогенные” элементы. Если  $[C_i/C_{Al}]_n < 1$ , то осадок обеден данным элементом, возможно, за счет его перевода в раствор в ходе диагенеза. Если же  $[C_i/C_{Al}]_n > 1$ , то концентрации данного элемента избыточны относительно его количества в литогенной составляющей осадочной породы. Природа “избыточных” концентраций может быть разной, и в каждом случае требует специального рассмотрения. Дополнительными источниками элементов могли служить морская вода (гидрогенная сорбция элементов), биогенное вещество (карбонатное, кремнистое, фосфатное, углеродистое), диагенетические поровые воды и гидротермальные растворы.

При нормировании на алюминий мы использовали средние концентрации элементов в земной коре по (Li, Schoonmaker, 2003). Расчеты показывают, что во всех породах месторождения Ушкатын-III нормированные на алюминий концентрации элементов по сравнению с исходными (ненормированными) значениями возрастают в среднем на порядок (рис. 7). “Литогенными” элементами здесь являются Sc, Ti, Cr, Rb, Zr, Nb и Th. Концентрации большинства из них положи-

тельно коррелируют с содержаниями алюминия. Значения коэффициентов корреляции  $r_{Al-Me}$  (цифры в скобках) значимы с вероятностью 0.95 (для  $n = 42$ ): Al – Sc (0.81) – Ti (0.88) – Zr (0.70) – Nb (0.70) – Hf (0.77) – Th (0.80). ”Избыточные” концентрации типичны для Li, Be, Zn, As, Sr, Y, Mo, Cd, Sb, W, Tl и Pb. Кроме того, в гематит-кальцитовых породах, железных и марганцевых рудах ”избыточные” содержания определены также для Co, Ni, Ge, Cs и Ba, а в марганцевых рудах дополнительно и для Ga, Sn и U. Для остальных элементов ситуация неопределенная: значения  $[C_i/C_{Al}]_n$  у них могут быть больше или меньше единицы.

Таким образом, нормирование на алюминий показывает, что низкие концентрации многих микроэлементов в изученных породах являются ”кажушимися”. На самом деле содержания некоторых элементов здесь сопоставимы с их концентрациями в обломочных компонентах пород, а других примерно в десять раз превышает этот уровень. Важно, что избыточные концентрации редких элементов установлены не только в железных и марганцевых рудах, но и во вмещающих их породах, в том числе и в разделяющих рудные залежи темно-серых известняках – ”фоновых отложениях”. То есть формирование всех отложений рудоносной пачки происходило в обстановке обогащения придонных вод специфической группой редких элементов. Обращает на себя внимание присутствие среди них элементов, типичных для гидротермальных барит-свинцовых руд – Zn, As, Sr, Cd, Ba и Pb.

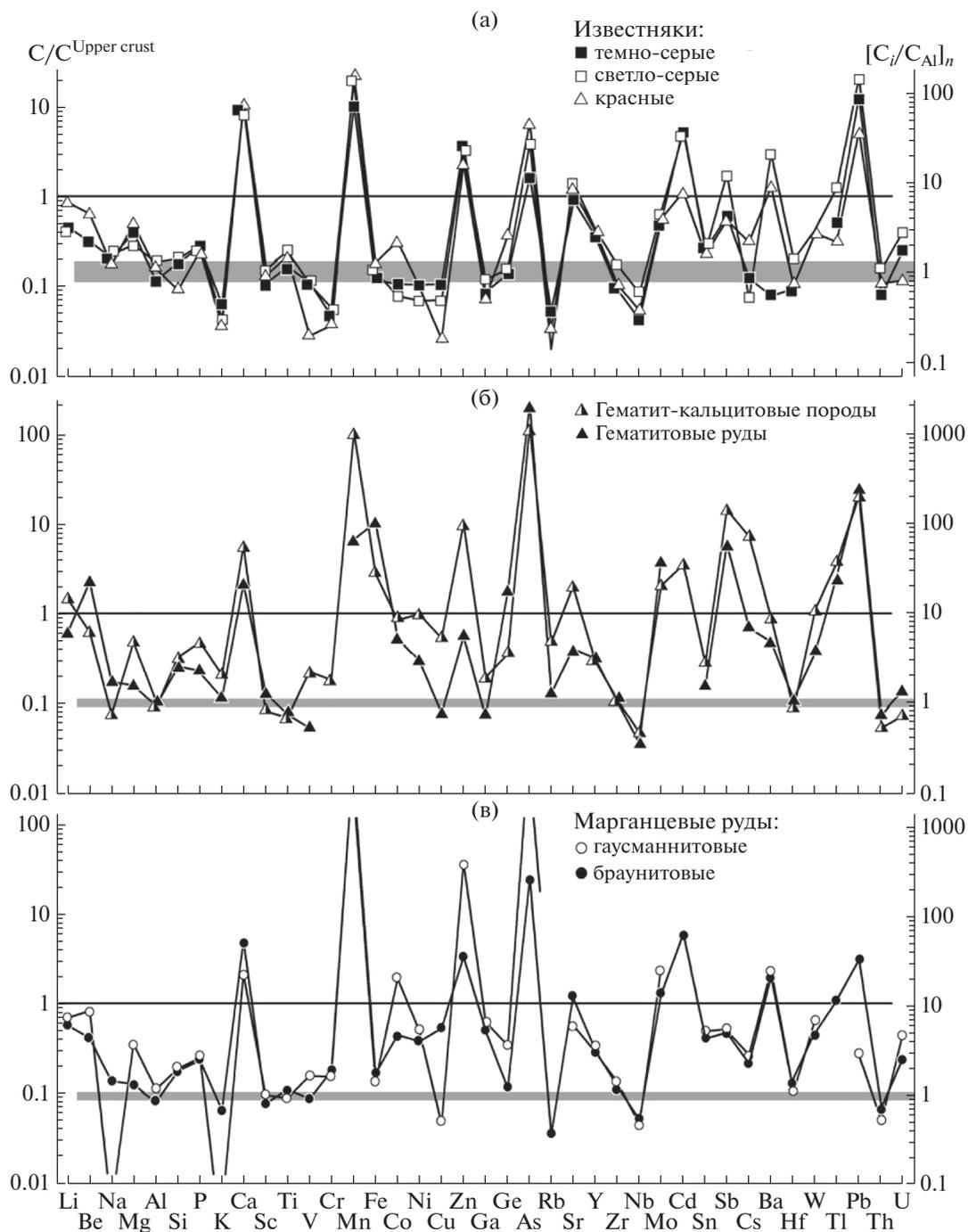
В пределах единой рудоносной пачки концентрации редких элементов в разных породах неодинаковы. По сравнению с ”фоновыми” темно-серыми известняками средние содержания большинства элементов в светло-серых и красных известняках изменяются мало. Но, концентрации Ba возрастают более чем на порядок. Кроме того, красные известняки отличаются пониженными содержаниями V, Cu и U. Железистые отложения (гематит-кальцитовые породы и гематитовые руды) относительно ”фона” обогащены Co, Ni, As, Mo, Sb и Ba, но содержат меньше U. В марганцевых рудах накапливаются преимущественно Cr, Co, Ni, Ga, As, Mo и Ba. В свою очередь две разновидности марганцевых руд отличаются друг от друга по набору микроэлементов: гаусманнитовые обогащены Zn и As, а браунитовые – Cu, Cd, Tl и Pb.

Соотношения микроэлементов отражают изменения геохимических условий формирования осадков. Так, концентрации V и U в темно-серых известняках (6.2–31.1, в среднем 14.7 г/т и 0.3–1.4, в среднем 0.7 г/т соответственно) в 2–4 раза выше, чем в красных известняках (2.5–6.6, в среднем 3.9 г/т и 0.2–0.5, в среднем 0.3 г/т соответственно). Как известно, V и U накапливаются в осадке преимущественно при восстановительном

типе седименто- и/или диагенеза (Tribovillard et al., 2006; Юдович, Кетрис, 2011). Следовательно, такие условия должны были реализоваться при формировании темно-серых известняков, а образование красных известняков протекало в окислительных обстановках. С этим хорошо согласуется также и распределение Ba, содержание которого в темно-серых известняках (20–588, в среднем 44 г/т) в 5–15 раз меньше, чем в красных (97–9170, в среднем 723 г/т). В восстановительных условиях соединения Ba растворимы, а в окислительных Ba реагирует с сульфат-ионом морской воды и переходит в осадок в виде барита.

Обогащение железных и марганцевых руд Co, Ni, As, Mo, Ba и др. обусловлено, скорее всего, тем, что оксиды  $Fe^{3+}$  и  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$ , образующиеся при окислении растворенных в морской воде  $Fe^{2+}$  и  $Mn^{2+}$ , являются прекрасными сорбентами многих микроэлементов (Nicholson, 1992; Tribovillard et al., 2006; Maynard, 2010). Соответственно изменения Eh–pH параметров водной толщи, способствующее появлению или, наоборот, растворению оксидов Fe и Mn, во многом контролирует поведение и редких элементов в осадочном цикле. Содержание редких элементов в железо- и марганценосных отложениях, как правило, существенно выше, чем в окружающих ”фоновых” осадках.

Интересна неодинаковая концентрация отдельных элементов в двух минералогических типах марганцевых руд. Содержания Zn в гаусманнитовых рудах (209–3470, в среднем 2405 г/т) в 1.5–10 раз превышают аналогичный показатель для браунитовых руд (127–970, в среднем 221 г/т). Как было уже сказано, в отличие от браунитовых руд, гаусманнитовые руды формируются за счет металлоносных осадков, содержащих углеродистое органическое вещество. Более того, гаусманнитовые руды являются единственными породами месторождения Ушкатын-III, в которых присутствие бывшего органического вещества подтверждено изотопным составом углерода карбонатов (Брусницын и др., 2020). Цинк – типичный биофильный элемент (микронутриент) (Morel et al., 2014). Отсюда его преимущественное накопление именно в гаусманнитовых рудах представляется вполне оправданным. В то же время Pb является токсичным элементом. Видимо поэтому концентрации Pb в гаусманнитовых рудах (1.4–622, в среднем 5.2 г/т) почти в 10 раз ниже, чем в браунитовых рудах (13.6–2170, в среднем 51.8 г/т) и любых других породах месторождения. По химическим свойствам к Pb близок Tl. Закономерно, что концентрации Tl в гаусманнитовых рудах (<0.1 г/т) минимальны среди всех изученных пород. Вместе с тем, объяснить высокие концентрации As именно в гаусманнитовых рудах (61.3–6460, в среднем 615 г/т, против 17.5–161, в среднем 40.5 г/т в браунитовых рудах) сложнее. По всей видимости, при восстановительном типе диагенеза As реагирует с  $Mn^{2+}$



**Рис. 7.** Сопоставление средних концентраций элементов в породах месторождения Ушкатын-III со средними их содержаниями в верхней части континентальной земной коре (Upper crust). Левая шкала – прямое сравнение концентраций элементов  $C_i/C_{\text{Upper crust}}$ ; правая – сравнение нормированных на алюминий концентраций элементов  $[C_i/C_{\text{Al}}]_n = [C_i^{\text{порода}}/C_{\text{Al}}^{\text{порода}}]/[C_i^{\text{Upper crust}}/C_{\text{Al}}^{\text{Upper crust}}]$ . Горизонтальные линии – единичные уровни: тонкая – для шкалы прямого сравнения концентраций, широкая – для нормированных на алюминий концентраций.

с образованием саркинита и других арсенатов, и тем самым фиксируется в породах. Доминирующий же при окислительном типе диагенеза  $\text{Mn}^{3+}$  редко взаимодействует с As, и тот отчасти переходит в поровые воды и диффундирует из осадка.

**Редкоземельные элементы (РЗЭ).** Содержания РЗЭ во всех изученных породах низкие, сумма лантаноидов в среднем составляет от 15.3 до 38.4 г/т, что почти на порядок меньше, чем среднее содержание РЗЭ в земной коре (139.6 г/т). Во всех по-

родах в составе РЗЭ отсутствует европиевая аномалия, значения  $\text{Eu}/\text{Eu}^* = 0.80\text{--}1.13$ , в среднем  $0.87\text{--}0.98$ , близки к единице. Вместе с тем, каждая из пород рудоносной пачки обладает своими особенностями распределения РЗЭ (рис. 8 и 9).

Для темно-серых известняков типичен пологий спектр РЗЭ с небольшим дефицитом легких лантаноидов ( $\text{La}/\text{Lu} = 0.29\text{--}0.88$ , в среднем  $0.51$ ;  $\text{La}/\text{Sm} = 0.46\text{--}0.89$ , в среднем  $0.69$ ;  $\text{Gd}/\text{Yb} = 0.88\text{--}1.38$ , в среднем  $0.95$ ), и небольшой отрицательной цериевой аномалией или ее отсутствием ( $\text{Ce}/\text{Ce}^* = 0.50\text{--}0.98$ , в среднем  $0.79$ ).

Светло-серые известняки характеризуются наклонным спектром РЗЭ с явным преобладанием тяжелых лантаноидов над легкими ( $\text{La}/\text{Lu} = 0.21\text{--}0.33$ , в среднем  $0.30$ ;  $\text{La}/\text{Sm} = 0.46\text{--}0.63$ , в среднем  $0.54$ ;  $\text{Gd}/\text{Yb} = 0.63\text{--}0.86$ , в среднем  $0.74$ ) и, как правило, хорошо выраженной, но небольшой по значению, отрицательной цериевой аномалией ( $\text{Ce}/\text{Ce}^* = 0.64\text{--}0.95$ , в среднем  $0.68$ ).

В рудовмещающих красных известняках установлен дефицит легких РЗЭ ( $\text{La}/\text{Lu} = 0.22\text{--}0.36$ , в среднем  $0.30$ ;  $\text{La}/\text{Sm} = 0.38\text{--}0.64$ , в среднем  $0.42$ ;  $\text{Gd}/\text{Yb} = 0.77\text{--}1.20$ , в среднем  $0.90$ ), а также максимальные для изученного месторождения значения отрицательной цериевой аномалии ( $\text{Ce}/\text{Ce}^* = 0.23\text{--}0.73$ , в среднем  $0.44$ ).

В гематит-кальцитовых породах в составе РЗЭ установлены небольшой недостаток легких элементов ( $\text{La}/\text{Lu} = 0.81\text{--}0.93$ , в среднем  $0.71$ ;  $\text{La}/\text{Sm} = 0.63\text{--}0.74$ , в среднем  $0.70$ ) и заметные вариации в содержании средних лантаноидов ( $\text{Gd}/\text{Yb} = 0.86\text{--}1.40$ , в среднем  $1.29$ ). Величина цериевой аномалии изменяется от небольшой отрицательной до очень слабой положительной ( $\text{Ce}/\text{Ce}^* = 0.63, 0.82$  и  $1.09$ , в среднем  $0.85$ ). Причем значения  $\text{Ce}/\text{Ce}^*$  положительно коррелируют с общим содержанием РЗЭ ( $r_{\text{REE-Ce}/\text{Ce}^*} = 0.99$ ).

В железных рудах в составе РЗЭ установлен отчетливый дефицит легких лантаноидов ( $\text{La}/\text{Lu} = 0.52$ ,  $\text{La}/\text{Sm} = 0.54$ ) и небольшой избыток средних элементов ( $\text{Gd}/\text{Yb} = 1.22$ ), цериевая аномалия не проявлена ( $\text{Ce}/\text{Ce}^* = 0.98$ ).

Марганцевые гаусманнитовые руды характеризуются относительно небольшим разбросом концентраций лантаноидов, общее содержание РЗЭ в них варьирует от  $25.0$  до  $56.5$  г/т, составляя в среднем  $38.4$  г/т. Спектры РЗЭ этих руд представляют собой субгоризонтальные или слабонаклонные линии, чаще всего, с хорошо выраженными лантановым и гадолиниевым максимумами ( $\text{La}/\text{Lu} = 0.55\text{--}2.13$ , в среднем  $1.08$ ;  $\text{La}/\text{Sm} = 0.61\text{--}1.24$ , в среднем  $1.13$ ;  $\text{Gd}/\text{Yb} = 0.97\text{--}1.82$ , в среднем  $1.43$ ). Величины  $\text{Ce}/\text{Ce}^*$  изменяются от  $0.53$  до  $1.16$  (в среднем  $0.89$ ), положительная цериевая аномалия установлена в одном образце, отрицательная в четырех, еще в трех образцах аномалия отсутствует.

В браунитовых рудах установлены значительные вариации концентраций РЗЭ. Общее содержание лантаноидов здесь изменяется от  $1.4$  до  $99.6$  г/т. В подавляющем большинстве образцов этот интервал немного более узкий — от  $11.7$  до  $99.6$  г/т. Но, и в таком случае дисперсия содержаний РЗЭ в браунитовых рудах примерно в два раза выше, чем в гаусманнитовых рудах и любых других породах продуктивной пачки. Возможно, отчасти это связано с неоднородными содержаниями в браунитовых рудах главных компонентов, прежде всего, Si и Ca, присутствие которых неизбежно разбавляет концентрации микроэлементов, в том числе и лантаноидов. Показательно, что самые низкие концентрации РЗЭ установлены в образце с максимально высокими содержаниями кремния ( $26.7$  мас. %  $\text{SiO}_2$ ). В составе РЗЭ браунитовых руд легкие элементы, как правило, немного преобладают над тяжелыми, но более четко в них выражены повышенные концентрации средних лантаноидов ( $\text{La}/\text{Lu} = 0.36\text{--}2.53$ , в среднем  $0.75$ ;  $\text{La}/\text{Sm} = 0.57\text{--}1.80$ , в среднем  $0.78$ ;  $\text{Gd}/\text{Yb} = 0.72\text{--}1.79$ , в среднем  $1.31$ ). Также как и в гаусманнитовых рудах, цериевая аномалия в браунитовых рудах может быть отрицательной, нейтральной и положительной ( $\text{Ce}/\text{Ce}^* = 0.44\text{--}1.40$ , в среднем  $0.96$ ).

В целом, усредненные спектры РЗЭ обоих типов руд очень похожи: это почти горизонтальные линии с небольшим подъемом в центральной части. Но, спектр РЗЭ браунитовых руд более пологий и не содержит лантанового максимума (рис. 9е, 9ж).

Полученные данные позволяют выявить определенные закономерности распределения РЗЭ в породах рудоносной пачки. Во всех известняках наблюдаются хорошо выраженные тенденции к уменьшению значений  $\text{Ce}/\text{Ce}^*$  по мере роста содержания кальция, магния и марганца. С ростом же содержания кремния значения  $\text{Ce}/\text{Ce}^*$ , наоборот, увеличиваются. Коэффициенты корреляции  $r_{\text{Ca-Ce}/\text{Ce}^*} = -0.49$ ,  $r_{\text{Mg-Ce}/\text{Ce}^*} = -0.55$ ,  $r_{\text{Mn-Ce}/\text{Ce}^*} = -0.45$  и  $r_{\text{Si-Ce}/\text{Ce}^*} = 0.54$  статистически значимы с вероятностью  $0.90$  для выборки  $n = 16$ . Следовательно, цериевая аномалия присуща собственно карбонатной составляющей отложений, особенно обогащенной марганцем. Появление же в породе кремнистого материала отчасти нивелирует дефицит церия. Показательно также, что дефицит легких лантаноидов снижается, а отрицательная цериевая аномалия постепенно исчезает при повышении в известняках общих содержаний РЗЭ ( $r_{\text{REE-Ce}/\text{Ce}^*} = 0.68$ ,  $r_{\text{Ce}/\text{Ce}^*-\text{La}/\text{Lu}} = 0.64$ ) (рис. 10а–10в). Одновременно увеличиваются и относительные концентрации средних элементов, прежде всего, гадолиния ( $r_{\text{REE-Gd}/\text{Yb}} = 0.68$ ). Такие изменения типичны для осадочных пород, содержащих примесь терригенного вещества, присутствие которого, как правило, увеличивает содержания лантаноидов, но снижает величину цериевой аномалии, и нередко сопровождается ростом отношения  $\text{Gd}/\text{Yb}$  (Дуби-

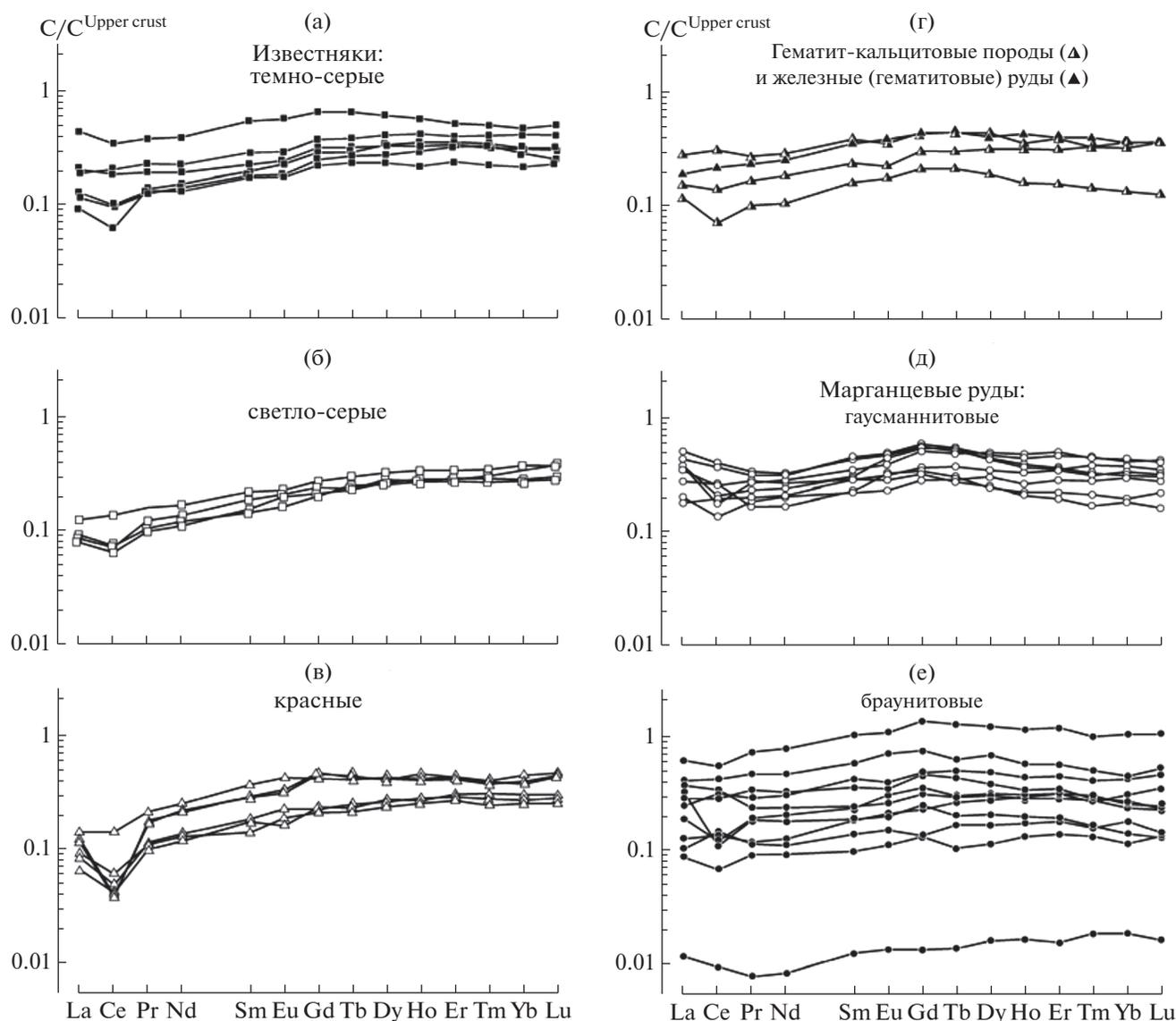
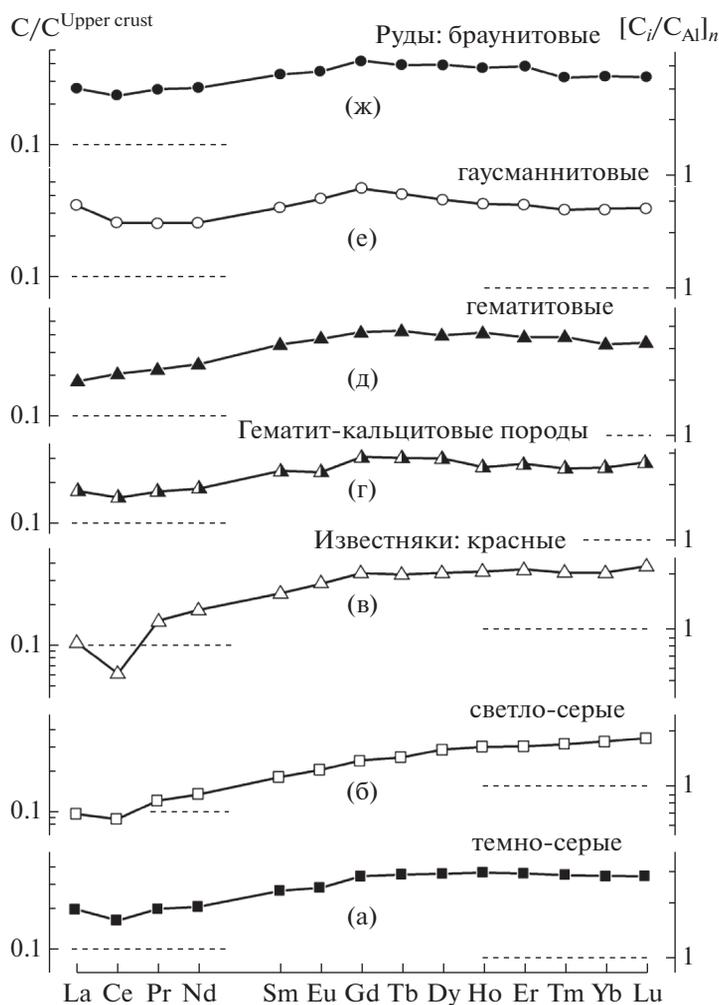


Рис. 8. Нормированные по средним концентрациям для верхней части континентальной земной коры содержания РЗЭ в породах месторождения Ушкатын-III.

нин, 2006). Однако, прямая зависимость между содержаниями РЗЭ и элементами-индикаторами обломочного материала (Al, Ti и др.) в известняках не установлена.

Аналогичные закономерности проявлены также и в железистых отложениях (гематит-кальцитовых породах и гематитовых рудах). Марганцевые же руды отличает своя специфика. Прежде всего, в них нет корреляции между величиной цериевой аномалии и общим содержанием РЗЭ. Дефицит легких лантаноидов в марганцевых рудах заметно ниже, чем во вмещающих их породах, а большие значения в некоторых образцах отношения La/Lu связаны с высокими концентрациями собственно лантана (положительная лантановая аномалия). В большинстве анализов марганцевых руд в составе РЗЭ установлено повышенное со-

держание средних лантаноидов, главным образом, гадолиния. В отличие от вмещающих пород в марганцевых рудах концентрации РЗЭ положительно коррелируют с содержаниями алюминия и другими геохимическими маркерами обломочного вещества – Sc, Ti, Cr, Zr, Nb, Hf и Th. Коэффициент корреляции  $r_{Al-REE}$  для браунитовых и гаусманнитовых руд равны 0.85 и 0.55 соответственно. Следовательно, терригенный материал был одним из источников РЗЭ в марганцевых отложениях. Однако, как хорошо видно на диаграмме REE–Al (рис. 10г), средняя величина отношения  $Al/REE = 1/42$  в марганцевых рудах более чем в два раза превышает соответствующее значение для земной коры  $Al/REE = 1/18$ . Вероятнее всего, РЗЭ не только непосредственно входили в состав терригенного вещества, но и активно сорбирован-



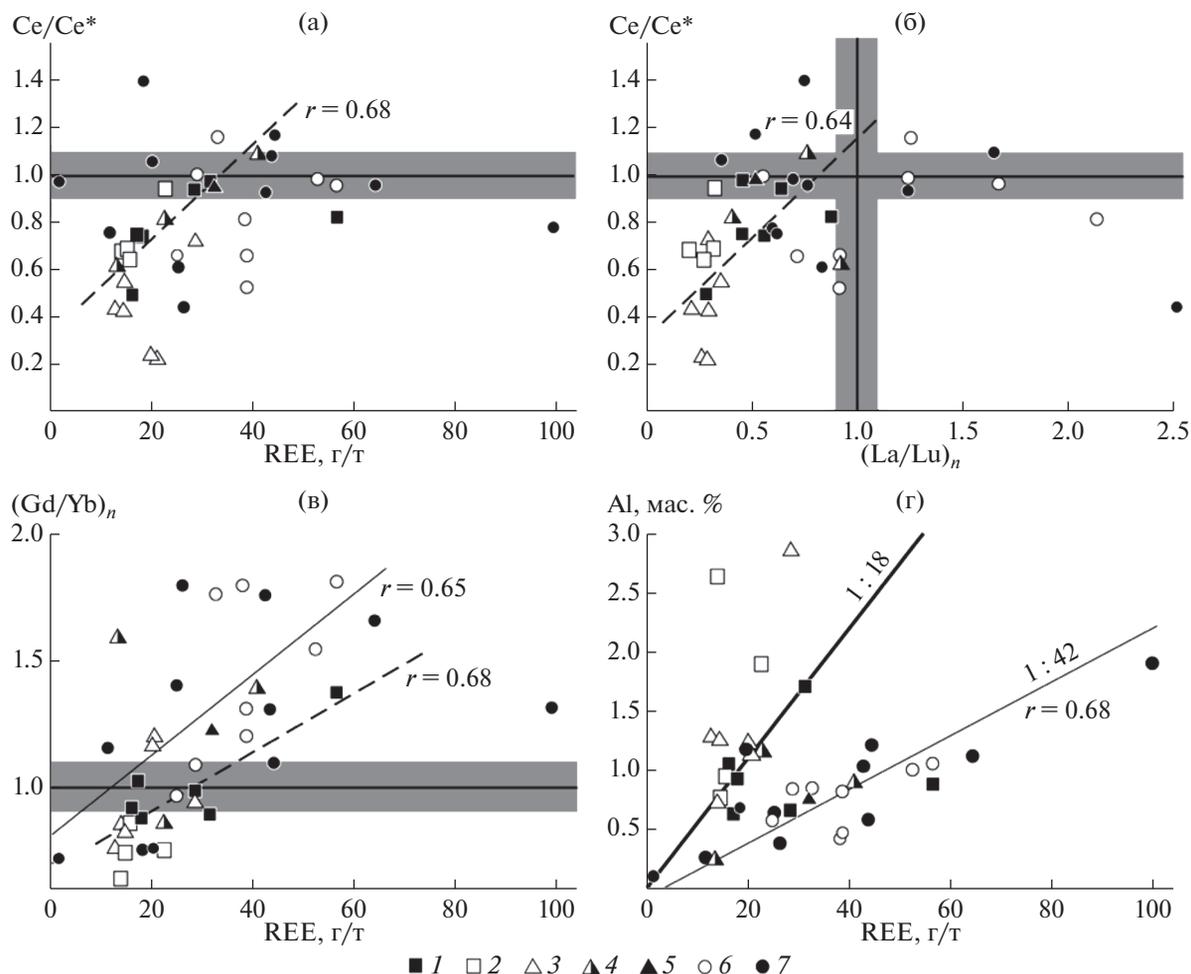
**Рис. 9.** Сопоставление средних концентраций РЗЭ в породах месторождения Ушкатын-III со средними их содержаниями в верхней части континентальной земной коре. Левая шкала – прямое сравнение концентраций элементов  $C_i/C_{Upper\ crust}$ , правая – сравнение нормированных на алюминий концентраций элементов  $[C_i/C_{Al}]_n = [C_i^{порода} / C_{Al}^{порода}] / [C_i^{Upper\ crust} / C_{Al}^{Upper\ crust}]$ .

лись его тонкодисперсной взвесью (частицами глинистых минералов). Последняя, постепенно оседая, обогащала осадок лантаноидами.

Нормирование на алюминий показывает, что в большинстве случаев содержания РЗЭ примерно в 1.5–2.5 раза выше, чем в литогенной составляющей пород (рис. 9). Рудоносные отложения накапливают РЗЭ больше того количества, которое приносилось в осадок в составе обломочного материала. Исключение составляют только светло-серые и красные известняки, в которых “избыточные” концентрации выявляются лишь для средних и тяжелых лантаноидов. В то же время нормированные на алюминий концентрации легких элементов и, особенно, церия в этих породах, хотя и возрастают примерно на порядок, тем не менее остаются “дефицитными”. Наиболее высокие “избыточные” концентрации РЗЭ установлены в железных и марганцевых рудах. Вероятным

механизмом “избыточного” обогащения рудоносных отложений РЗЭ была сорбция этих элементов из морской воды (Дубинин, 2006; Maupard, 2014; Bau et al., 2014).

Как известно, состав РЗЭ морской воды зависит от окислительно-восстановительных условий, главным индикатором которых является церий (Moffett, 1990; German et al., 1991; Sholkovitz et al., 1994; Дубинин, 2006). Насыщенные кислородом воды характеризуются дефицитом легких лантаноидов и хорошо выраженной отрицательной цериевой аномалией. В анокисических обстановках недостаток легких лантаноидов в воде нивелируется, а отрицательная цериевая аномалия исчезает или сменяется на положительную аномалию. При нормальной скорости седиментации и захоронения осадки, а потом и осадочные породы, как правило, наследуют профиль распределения РЗЭ, свойственный морской воде существовавшей



**Рис. 10.** Индикаторные соотношения РЗЭ на диаграммах  $Ce/Ce^*$  – REE (а),  $Ce/Ce^*$  –  $(La/Lu)_n$  (б),  $(Gd/Yb)_n$  (в) и  $Al$  – REE (г). 1–7 – породы месторождения Ушкатын-III: 1–3 – известняки: 1 – темно-серые, 2 – светло-серые, 3 – красные; 4 – гематит-кальцитовые породы; 5–7 – руды: 5 – гематитовые, 6 – гаусманнитовые, 7 – браунитовые. Наклонные линии: пунктирные – регрессии для вмещающих пород, тонкие – для марганцевых руд; сплошная утолщенная на рис. (в) – соотношение среднего содержания алюминия и REE в верхней части континентальной земной коре (Upper Crust).  $r$  – коэффициент корреляции. Горизонтальные и вертикальные линии с прилегающими серыми полями соответствует значениям  $Ce/Ce^* = 1.0 \pm 0.1$ ,  $(La/Lu)_n = 1.0 \pm 0.1$  и  $(Gd/Yb)_n = 1.0 \pm 0.1$ .

го в тот период бассейна. Соответственно в осадках окисленных вод фиксируется отрицательная цериевая аномалия, восстановленных (субоксидных и аноксидных) – нейтральная или положительная. Эта закономерность установлена как в безрудных, так и в железо- и марганценосных отложениях (Bau, Dulski, 1996; Planavsky et al., 2010; Maynard, 2014; Xiao et al., 2017).

Содержание РЗЭ часто является одним из главных критериев для отнесения железо-марганцевых скоплений к гидротермальному, диагенетическому или гидрогенному генетическим типам (Дубинин, 2006; Bau et al., 2014). Гидротермальным отложениям присущи низкие содержания РЗЭ, наличие отрицательной цериевой аномалии и преобладание тяжелых лантаноидов над легкими. В диагенетических образованиях содержания лантаноидов сопоставим со средними для земной ко-

ры значениями или немного выше этого уровня, а в спектрах РЗЭ здесь обычно отсутствует или слабо проявлена отрицательная (реже положительная) цериевая аномалия. Гидрогенные конкреции или корки выделяются высокими концентрациями РЗЭ и положительной цериевой аномалией.

Рассмотренные выше закономерности позволяют проинтерпретировать особенности распределения РЗЭ в породах месторождения Ушкатын-III.

Вариации величины цериевой аномалии (от  $Ce/Ce^* < 1$  до  $Ce/Ce^* \approx 1$ ) в темно-серых известняках (“фоновых” отложениях) могут иметь несколько объяснений. Либо эти известняки образовывались в бассейне, в придонных частях которого “нормальные” оксидные обстановки периодически сменялись субоксидными. Либо карбонатные илы накапливались на относительно небольшой глубине. Именно для поверхностных вод ти-

пичны широкие вариации значений  $Ce/Ce^*$ , стабилизирующиеся с глубиной примерно 1000 м (Дубинин, 2006). Наконец, как уже отмечалось ранее, вполне вероятно, что отсутствие отрицательной цериевой аномалии в части проб обусловлено поступлением обломочного материала, эпизодически привносимого сильными штормами. Первый вариант нам кажется предпочтительней, хотя и остальные нельзя исключать.

Светло-серые и, особенно, рудовмещающие красные известняки однозначно формировались в окислительных условиях.

Главная особенность состава РЗЭ гематит-кальцитовых пород, железных и марганцевых руд – это вариации значений цериевой аномалии: от отрицательной, через нейтральную к положительной. Такие колебания  $Ce/Ce^*$  отражают периодические изменения окислительно-восстановительных условий накопления металлоносных осадков. Руды с  $Ce/Ce^* < 1$  сопоставимы с гидротермальными отложениями, накапливающимися в окислительных обстановках. Но, в других случаях ( $Ce/Ce^* \approx 1$  или  $Ce/Ce^* > 1$ ) спектры РЗЭ близки к данным для диагенетических железо-марганцевых корок, формирующихся на границе восстановительной и окислительной зон неконсолидированного осадка. Диагенетическим образованиям соответствуют и конфигурации спектров РЗЭ, построенные по средним концентрациям лантаноидов (рис. 9г–9ж). Однако, от диагенетических скоплений ушкатынские руды отличает почти на порядок более низкие концентрации РЗЭ. К тому же, диагенетическому происхождению изученных руд противоречат геологические условия их залегания и масштабы оруденения. Пласты железных и марганцевых руд целиком локализованы в гематитсодержащих отложениях, диагенез которых протекал в окислительных условиях, практически исключающих мобилизацию железа, марганца и РЗЭ. Большие запасы железа и марганца в рудных залежах нельзя объяснить одним лишь диагенетическим извлечением металлов из сопоставимых по размеру пластов подстилающих отложений. Диагенетическое перераспределение марганца и микроэлементов возможно только для гаусманнитовых руд, минеральный состав которых сформировался при участии органического вещества. Но, петрографические наблюдения показывают, что и в этом случае миграция элементов если и происходила, то лишь между отдельными слоями породы. Таким образом, совпадение конфигурации усредненных спектров РЗЭ изученных руд и диагенетических образований является случайным.

Скорее всего, состав РЗЭ железных и марганцевых руд сформировался еще на стадии седиментации металлоносных осадков. Невысокие содержания РЗЭ и наличие нейтральной или положительной цериевой аномалии характерны для марганценосных отложений, образующихся за

счет ресурса металла, изначально сконцентрированного в стагнированных участках морских бассейнов. Придонные воды здесь в силу биохимических процессов лишены свободного кислорода и могут накапливать растворенный марганец, который мог поступать из разных источников: в составе гидротермальных растворов (любой природы), речного стока или из поровых диагенетических вод. Если в силу геологических причин произойдет смена восстановительных условий на окислительные, то содержащийся в анаэробной зоне растворенный марганец перейдет в осадок. Образующиеся при этом оксиды  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  сохраняют присущее бескислородным обстановкам распределение РЗЭ. Соответственно такой же состав РЗЭ будет унаследован и обогащенными марганцем осадками. На классификационной диаграмме М. Бау с соавторами (Bau et al., 2014) поле составов отложений подобного генезиса специально не выделено (рис. 11). Между тем они широко распространены в природе и хорошо изучены. Такого типа руды, как правило, локализуются в обогащенных органическим веществом осадочных породах (“черных сланцах”) (Gutzmer, Beukes, 1998; Rantitsch et al., 2003; Munteanu et al., 2004; Chisonga et al., 2012; Брусницын, 2013, 2015; Wu et al., 2016; Xiao et al., 2017). Точки составов марганцевых руд месторождения Ушкатын-III на диаграмме М. Бау с соавторами располагают на границе полей гидротермальных отложений и отложений стагнированных водоемов (рис. 11).

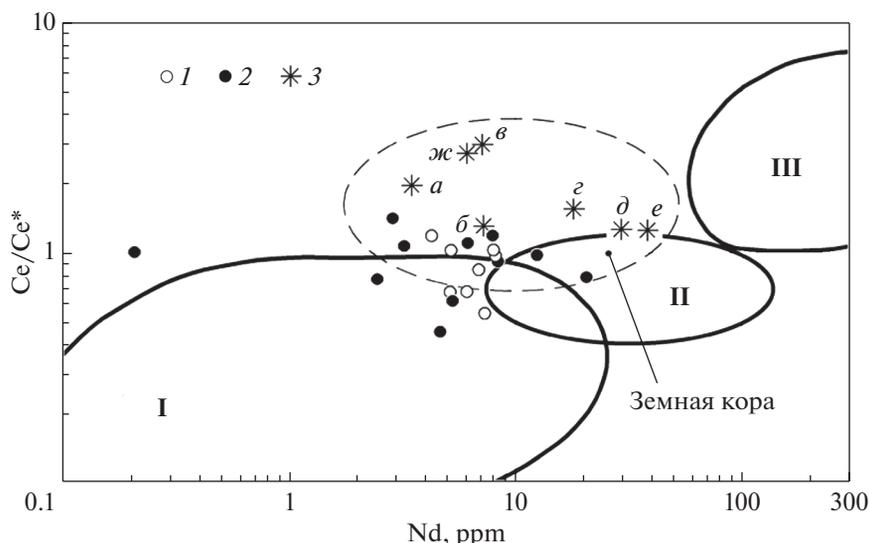
В целом, изменения в составах РЗЭ в разрезе единичного ритма рудоносной пачки свидетельствуют о смене умеренно окислительных обстановок на нейтральные при формировании безрудных карбонатных илов (“фоновых отложений”) на сильно окислительные при накоплении красных рудовмещающих карбонатных отложений и, наконец, на периодические смены окислительно-восстановительных условий в период образования железо- и марганценосных осадков.

## ГЕНЕТИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ

### *Обобщение геологических и геохимических данных*

Согласно существующим представлениям, железные и марганцевые руды месторождения Ушкатын-III также, как и других объектов Атасуйского рудного района, представляют собой слабометаморфизованные металлоносные отложения гидротермально-осадочного генезиса (Каюпова, 1974; Митряева, 1979; Рожнов и др., 1976; Рожнов, 1982; Варенцов и др., 1993). В пользу этого свидетельствуют следующие данные.

Месторождение расположено в краевой части крупной рифтогенной структуры, в пределах которой оно локализовано в прогибе второго порядка, ограниченном серией конседиментационных раз-



**Рис. 11.** Соотношение концентраций неодиима и величины цериевой аномалии в марганцевых отложениях разных генетических типов. I–III – поля составов железо-марганцевых отложений разных генетических типов по (Bau et al., 2014): I – гидротермального, II – диагенетического, III – гидрогенного. 1–2 – марганцевые руды месторождения Ушкатын-III: 1 – гаусманнитовые, 2 – браунитовые; 3 – марганцевые руды, локализованные в черносланцевых толщах, месторождения: а, б – Парнокское, Полярный Урал (Брусницын, 2015) (карбонатные (а) и карбонатно-силикатные (б) руды), в – группы Пенганга, Индия (Gurzmer, Beukes, 1998), г – Оита, Восточные Карпаты, Румыния (Munteanu et al., 2004), д – Восточных Альп, Австрия (Rastitsch et al., 2003), е – района Нанхуан, Китай (Wu et al., 2016; Xiao et al., 2017), ж – Сера до Навио, Бразилия (Chisonga et al., 2012). Пунктиром показано предполагаемое поле марганценосных отложений черносланцевых толщ, образующихся при осаждении марганца из анаэробных вод.

ломов глубинного заложения. Руды приурочены к узкому стратиграфическому интервалу непрерывной осадочной толщи. Продуктивная пачка представляет собой ритмичное чередование пластов железных и марганцевых руд с известняками. Рудные залежи имеют крупные размеры, но при этом в строении вмещающих отложений отсутствуют признаки резких изменений палеогеографических условий их накопления. В такой ситуации периодическое образование больших объемов металлоносных отложений на фоне нормально протекающего осадочного процесса, скорее всего, связано с поступлением гидротермальных растворов, просачивающихся на морское дно по зонам разломов. Другие варианты рудогенеза, реализуемые, например, за счет привноса железа и марганца речными стоками, мобилизации элементов в ходе диагенеза осадков и т.п., в данном случае маловероятны.

Для месторождений Атасуевского района гидротермальная поставка вещества подтверждается также ассоциацией железных и марганцевых руд с барит-свинцовыми и свинцово-цинковыми рудами, образующихся при явном участии металлоносных растворов. Эта ассоциация проявлена как в масштабах всего региона, так и отдельных месторождений (в частности, Ушкатын-III). Кроме того, важным аргументом является зональное строение рудных залежей относительно точечных или линейных участков конседиментационных разломов, рассматриваемых как “подводящие каналы” (Рожнов и др., 1976; Рожнов, 1982; Варен-

цов и др., 1993). Так, на Восточно-Жайремском, Западно-Жайремском и Западно-Каражальском месторождениях железо-марганцевые отложения образуются на некотором удалении от разломов, причем распределение элементов согласуется с их геохимической подвижностью: железо накапливается на меньшем расстоянии от разломов, а марганец – на большем. В результате генеральная зональность (кольцевая или линейная) рудных тел выглядит следующим образом: разлом → железистые отложения (руды) → марганцевые отложения (руды). На Жайремских месторождениях известняки с пластами железных и марганцевых руд разделены интервалами глинисто-кремнисто-карбонатного флиша с барит-полиметаллическим оруденением. Последнее также имеет зональное строение: по мере удаления от разлома баритовые руды замещаются барит-свинцовыми, а те в свою очередь свинец-цинковыми, а затем цинковыми. При этом центры зональности железо-марганцевых и барит-полиметаллических отложений в плане совпадают, что свидетельствует о генетическом родстве гидротермальных систем, продуцирующих разные типы оруденения (Рожнов и др., 1976; Рожнов, 1982).

Зональное строение рудоносных отложений установлено и на месторождении Ушкатын-III. Но, здесь оно имеет свои особенности. Разрез рудоносной пачки делится на две части, разделенных мощным пластом известняков, местами перекрываемом потоком базальтов. В нижней части

разреза в направлении с севера-востока на юго-запад происходит смена рифогенных известняков, несущих прожилково-вкрапленное барит-свинцовое оруденение, на органогенно-детритовые известняки, содержащих пласты железных и марганцевых руд. Барит-свинцовые руды приурочены к зоне конседиментационного разлома, а железо-марганцевые локализованы на удалении от него. На этом же стратиграфическом уровне с севера на юг железистые отложения сменяются марганцевыми. В целом зональность нижней части рудоносной пачки месторождения Ушкатын-III представляет собой усеченный в отношении цинка и совмещенный в одном горизонте вариант зональности Жайремских месторождений. Общим для всех месторождений является развитие барит-свинцового оруденения непосредственно в зоне разлома, а железо-марганцевого на расстоянии от него. В верхней части разреза рудоносной пачки месторождения Ушкатын-III присутствуют только железные и марганцевые руды. Зональность здесь прослеживается лишь в строении отдельных залежей, в которых железные руды по разрезу и/или латерали сменяются марганцевыми.

Таким образом, представления о гидротермальных растворах, как источниках марганца, железа и других элементов имеют убедительные геологические обоснования. Полученные нами материалы помогают реконструировать процессы, происходящие в областях разгрузки гидротерм и накопления рудного вещества. Механизм образования барит-свинцовых руд рассмотрен в работах предыдущих исследователей (Скрипченко, 1989). Поэтому мы остановимся на условиях формирования железо- и марганценосных отложений.

Геологические и геохимические данные показывают, что также, как и на месторождениях Жайремской группы, барит-свинцовое и железо-марганцевое оруденение месторождения Ушкатын-III, вероятнее всего, являются продуктами развития единой гидротермальной системы. На ранних этапах формирования месторождения Ушкатын-III оба типа оруденения развиваются синхронно: барит-свинцовое образуется в местах просачивания растворов через рифогенные постройки, а железное и марганцевое – на удалении от устья гидротерм, за счет вещества, рассеянного в водной толще. Об этом свидетельствуют, во-первых, локализация по крайней мере части железных и марганцевых руд на латеральном продолжении рифогенных известняков с барит-свинцовой минерализацией. Во-вторых, высокие концентрации во всех породах марганценосной пачки, в том числе в разделяющих рудные залежи темно-серых известняках (“фоновых” отложениях), элементов, типичных для барит-полиметаллических руд (Zn, As, Cd, Sb, Ba, Pb и др.). В-третьих, равномерное распределение в породах микроэлементов и соответственно содержащих их минералов. Если бы барит-свинцовая минерализация была бы поздней по отношению к железо-

марганцевой, как это предполагали первые исследователи месторождения (Каюпова, 1974; Митряева, 1979; Рожнов, 1982), то трудно объяснить, почему обогащение редкими элементами происходило не по отдельным тектоническим нарушениям, а по всему объему уже сформировавшейся рудоносной пачки. На поздних этапах развития месторождения образовывались только железо- и марганценосные отложения. Это может быть связано либо с тем, что состав и, скорее всего, температура гидротермальных растворов со временем изменялись, либо с тем, что из-за трансгрессии моря и отмирания рифогенных построек исчезли условия для локального осаждения бария и свинца.

Месторождение Ушкатын-III характеризуется высокой концентрацией оруденения на единицу площади. Месторождение занимает небольшую территорию, но по запасам марганцевых руд относится к категории крупных. Образование больших объемов металлоносных отложений требует не только интенсивной поставки марганца, железа и других элементов, но и эффективной, длительно существующей, ловушки для рудного вещества. Согласно геологическим данным, такой ловушкой являлся относительно замкнутый участок морского бассейна, приуроченного к тектонической депрессии в борту рифтогенной системы. Об этом свидетельствует залегание рудных тел пределах хорошо выраженной локальной грабен-синклинали.

Важная особенность рудоносной пачки – ее флюидоидная структура с расположением железо- и марганценосных залежей на нескольких стратиграфических уровнях, отражающая циклические изменения условий седиментогенеза. Причем изменяются как гидродинамические, так и физико-химические параметры. Однородное строение пластов разделяющих рудные залежи темно- и светло-серых известняков в совокупности с микрозернистыми тонкослоистыми текстурами этих пород, указывают на то, что накопление “фоновых” карбонатных илов проходило преимущественно в спокойной гидродинамической среде на удалении от источников грубообломочного материала (береговой линии). Состав РЗЭ в серых известняках свидетельствуют о вариациях окислительно-восстановительных параметров придонных вод, но при преобладании умеренно окислительных (субокислительных) обстановок. Вместе с тем присутствие в породах сульфидов железа, цинка и свинца, а также следов ОВ ( $C_{орг}$ ), большие концентрации V и U являются индикаторами восстановительного типа диагенеза. Сочетание подобных характеристик типично для осадков глубокого шельфа.

По сравнению с пластами серых известняков рудные залежи имеют более сложное внутреннее строение, а в слагающих их породах доминируют

неоднородно-полосчатые, “узловато”-волнистые текстуры. Строение металлоносных отложений обусловлено меняющейся динамикой поступления в осадки карбонатного, силикатного (биогенного, обломочного), рудного и органического вещества. Образование красных известняков основного объема залежей происходило в резко окислительной (окисческой) обстановке. Признаками этого служат присутствие гематита, повышенные концентрации Mn и Ba, при низких содержаниях V и U, хорошо выраженная в составе РЗЭ отрицательная цериевая аномалия. Окислительные условия являются также обязательными для седиментации железо- и, особенно, марганцевых отложений. При этом, судя по спектрам РЗЭ в рудах, изначально по крайней мере часть железа и марганца были растворены в восстановительных (субокисических) водах.

Причин периодических изменений условий образования осадков может быть несколько: трансгрессии и регрессии моря, усиление и ослабление гидротермальной деятельности, ледниковые циклы, апвеллинг глубинных вод и т.п. С учетом геологических данных наиболее вероятными представляются первые два варианта.

Разрез рудоносной пачки в целом имеет трансгрессивный характер. Но, общее повышение уровня моря, по всей видимости, сопровождалось менее продолжительными периодами его снижения. Сероцветные отложения соответствуют максимальной глубине бассейна, в котором тонкозернистые илы накапливались ниже базиса штормовых волн, а в придонных водах за счет биохимических реакций иногда возникал дефицит растворенного кислорода. Красноцветные породы, напротив, маркируют снижение уровня моря. В эти периоды атмосферный кислород насыщал воду на всю глубину водоема, а движение водной массы сказывалось на неоднородном слоистом строении осадков и повышенном содержании в них обломочного материала (концентрации Al в красных известняках выше, чем в темно-серых).

Влияние гидротермальных процессов проявлялось в том, что они привносили в морской бассейн двухвалентные железо и марганец. При окислении железа до  $Fe^{3+}$ , а марганца до  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  и переводе этих элементов в твердые фазы (оксиды) расходовался содержащийся в воде свободный кислород. Если это происходит в изолированной части морского бассейна с ограниченной вертикальной циркуляцией воды, то, начиная с определенной глубины, здесь развиваются субокисеческие обстановки, а осаждение оксидов марганца прекращается. Соответственно при затухании гидротермальной деятельности состав морской воды постепенно возвращался к исходному окисеческому состоянию, способствующему осаждению оксидов марганца.

Итак, в замкнутой акватории благоприятные для накопления марганцевых отложений окислительные условия, реализуются либо при снижении уровня моря, либо при ослаблении гидротермальной деятельности. Оба эти процесса могли быть вызваны общими причинами, скорее всего, периодическими тектоническими движениями в фундаменте рифтогенной структуры. Но, могли развиваться и независимо друг от друга. В любом случае результирующая двух (или нескольких) периодических процессов будет иметь ритмичную структуру, для осадочных толщ – флюидное строение.

Преимущественное концентрирование железа и марганца в составе гематита, браунита и гаусманнита указывает на оксидную форму накопления металлов в исходных осадках (в виде гётита, вернадита, тодорокита, бернессита, фероксигита и др.), как это чаще всего имеет место в современном океане. Дальнейшие постседиментационные преобразования металлоносных отложений контролировались содержанием в них органического вещества (ОВ). Гаусманнитовые руды формируются за счет осадков, содержащих ОВ, а браунитовые и гематитовые – практически лишенные его (Брусницын и др., 2020). Обогащение металлоносных осадков ОВ возможно в нескольких случаях. Во-первых, это происходит вблизи гидротермальных источников, геохимическая обстановка вокруг которых способствует зарождению биологического сообщества, в то время как на удалении от зон разгрузки гидротерм биологическая продуктивность среды резко снижается (Биология ..., 2002; Галкин, 2002; Экосистемы ..., 2006). Во-вторых, преимущественное накопление ОВ наблюдается в относительно мелководных частях бассейнов на небольшом удалении от береговой линии. Локализация гаусманнитовых руд главным образом в северной части месторождения Ушкатын-III, примыкающей к зоне конседиментационного разлома и рифтогенным известнякам согласуется с обоими отмеченными условиями. Неоднородные текстуры гаусманнитовых руд и стабильно высокие концентрации в них марганца также характерны для отложений из зон разгрузки гидротерм. В тоже время браунитовые руды отличает однообразное строение, но широкие вариации химического состава, прежде всего, содержания марганца и главных элементов вмещающих известняков – кальция и кремния. Подобные отложения представляют собой дистальные фации осадков, образующиеся на удалении от гидротермальных источников, при медленной седиментации рудного вещества, рассеянного в водной массе и частичном смешении его с “фоновыми” осадками. Разное содержание ОВ предопределило неодинаковые концентрации в марганцевых рудах некоторых микроэлементов, в частности, Zn и As.

В строении отдельных рудных залежей железо и марганец тесно ассоциируют, но при этом оба металла четко отделены друг от друга: каждый из них обогащает смежные, но самостоятельные пласты. Это возможно в случае, когда физико-химические условия придонных вод изменялись постепенно, без резких перепадов температур, Eh, pH и других параметров.

Важно также отметить, что марганцевые руды месторождения Ушкатын-III обогащены большим набором редких элементов (Co, Ni, Zn, As, Sr, Mo, Cd, Sb, Ba, Pb и др.), в том числе типичных для гидротермальных или гидротермально-осадочных сульфидных руд цветных металлов. Высокие концентрации этих же и некоторых других элементов характерны и для марганцевых руд ряда других месторождений. Например, района Валь Феррера (Val Ferrera) в Альпах, Швейцария (Brugger, Gieré, 2000), Сьюгруван (Sjogruvan) в Швеции (Holtstam, Mansfeld, 2001), Кунимияма (Kunimiyama) на острове Сикоку, Япония (Kato et al., 2005), Вани (Vani) на острове Милос, Греция (Liakopoulos et al., 2001; Glasby et al., 2005; Papavassiliou et al., 2017), Дурновского, Восточный Салаир, Россия (Брусницын, Стрекопытов, 2010). Для многих из перечисленных объектов предполагается, что марганцевые руды и руды цветных металлов являются продуктами эволюции единых гидротермальных систем: основная масса цветных металлов осаждалась в сульфидной форме из высокотемпературных растворов на некоторой глубине от земной поверхности, а марганца — в оксидной форме из низкотемпературных растворов, достигших морского дна. Особенность же месторождения Ушкатын-III состоит в образовании залежей барит-свинцовых и части железо-марганцевых руд на одном стратиграфическом уровне, и в непосредственной близости друг от друга.

Таким образом, модель генезиса рудоносных отложений должна учитывать совокупность геологических и геохимических данных: единый гидротермальный источник как железа и марганца, так и микроэлементов (Zn, As, Cd, Sb, Ba, Pb и др.), накопление рудного вещества в пределах относительно изолированного участка морского бассейна (впадины-ловушки), периодические изменения физико-химических параметров водной массы, различный состав металлоносных отложений в верхней и нижней частях рудоносной пачки.

#### *Модели накопления рудоносных отложений*

В основу существующих представлений об образовании месторождений железа и марганца положены наблюдения над поведением этих элементов в различных областях современного океана. При этом для разных геологических обстановок предлагаются разные варианты рудогенеза (Рой, 1986; Force, Cannon, 1988; Frakes, Bolton, 1992; Calvert,

Pedersen, 1996; Gutzmer, Beukes, 1998; Holtstam, Mansfeld, 2001; Брусницын, 2013, 2015; Maynard, 2014; Papavassiliou et al., 2017; Ossa et al., 2018). Учитывая современные наработки и опираясь на изложенные выше геологические и геохимические данные, мы предлагаем следующий механизм формирования рудоносных залежей месторождения Ушкатын-III (рис. 12).

Несущие большой набор элементов (Mn, Fe, Zn, As, Sr, Y, Mo, Cd, Sb, W, Tl, Pb и др.) гидротермальные растворы просачивались на дно относительно замкнутого морского бассейна по конседиментационному разлому, ограничивающему уступ шельфа. Здесь в обстановки мелководья, непосредственно в зоне разлома, происходило формирование рифовых построек, внутри которых благодаря биогенным реакциям сульфат-редукции создавался сульфат-сульфидный геохимический барьер, на котором в форме барита и галенита осаждалась значительная часть бария и свинца. Другая же часть этих элементов, а также железо, марганец, цинк, мышьяк и др. поступала в водную толщу. Замкнутый характер акватории препятствовал полному рассеянию рудных элементов и способствовал переходу их в осадок.

На ранних этапах в условиях небольших глубин в насыщенных кислородом водах неизбежно происходило окисление сначала железа, а затем марганца, и осаждение оксидов  $Fe^{3+}$  и  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  соответственно на меньшем и большем расстояниях от зоны просачивания растворов на морское дно (рис. 12а, 12б). Но, таким путем в осадок переводился не весь привнесенный гидротермами марганец. Какое-то количество оксидов марганца сохранялось в воде в виде тонкодисперсной взвеси. В окислительных условиях оксиды марганца постепенно оседали на большой территории, обогащая марганцем “фоновые” карбонатные осадки. Однако, если в отдельных депрессиях создавалась восстановительная (субоксидная) обстановка, то там марганец снова переходил в растворенное состояние. Чем продолжительней сохранялись субоксидные условия, тем больше растворенного марганца аккумулировалось в придонных водах. Снижение уровня моря и связанное с этим поступление кислорода в придонную часть водоема приводило к окислению и осаждению накопившегося во впадинах марганца. Насыщение придонных вод кислородом четко фиксируется по появлению во вмещающих породах (красных известняках) гематита и большим значениям отрицательной цериевой аномалии. В тоже время сами марганцевые руды и ассоциирующие с ними железистые отложения несут геохимические признаки исходного накопления растворенных  $Mn^{2+}$  и  $Fe^{2+}$  в застойных водах. Кроме того, образование больших объемов оксидов марганца должно было приводить к кратковременному поглощению свободного кислорода, созданию субоксидных условий и, следовательно, торможению появлению новых порций оксидов. Но,

дефицит кислорода быстро нивелировался за счет его диффузии из приповерхностных вод.

Дальнейшая трансгрессия моря привела к отмиранию рифогенных построек и захоронению их под толщей молодых органогенно-детритовых карбонатных отложений. Однако, гидротермальная система продолжала функционировать. Причем состав растворов, скорее всего, эволюционировал в сторону снижения температур, концентраций бария и цветных металлов. Нельзя исключить, что отложение бария и свинца какое-то время еще продолжалось в порово-трещинном пространстве погребенного рифта, но прямых доказательств этого не получено. На поверхности же морского дна рудные скопления бария и свинца не образовывались, эти и другие редкие элементы рассеивались по акватории. Продуктами рудоносного процесса на данном этапе являлись исключительно железо- и марганценовые осадки.

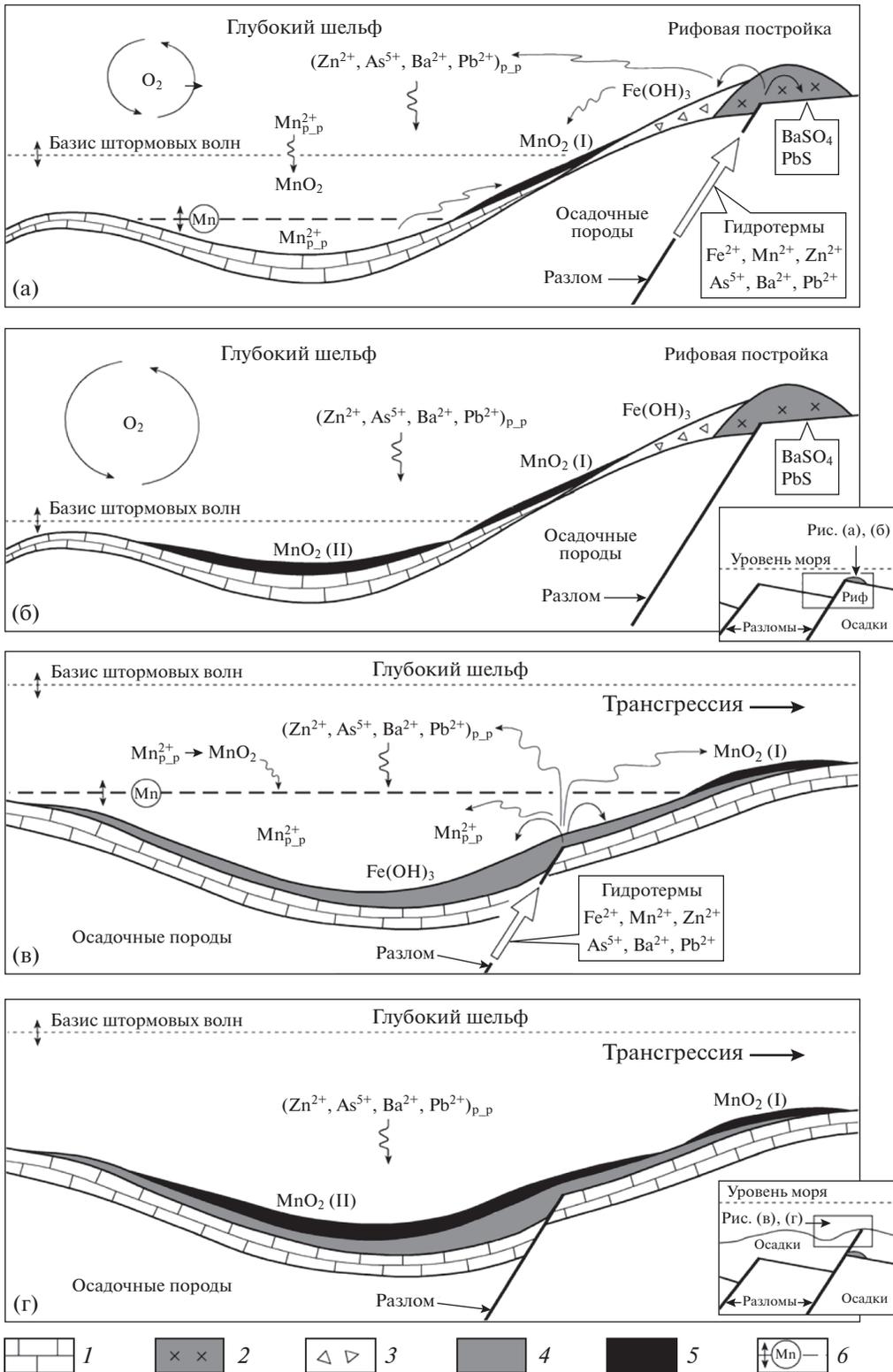
В относительной замкнутых бассейнах на больших глубинах в спокойной гидродинамической обстановке состав придонных вод во многом контролировался гидротермальными процессами (рис. 12в, 12г). На стадиях активной гидротермальной деятельности во впадинах дна создавалась специфическая геохимическая обстановка, промежуточная по своим параметрам ( $T$ , pH, Eh и др.) между растворами и морской водой. Поступающее с растворами железо в придонной воде окислялось, переходило в твердое состояние и осаждалось на большой площади дна, где, частично смешивалось с "фоновыми" отложениями. В результате образования больших масс оксидов железа в морской воде снижалась концентрация кислорода, что способствовало удержанию марганца в растворенном виде. Со временем количество растворенного марганца увеличивалось, он мог частично мигрировать выше редокс-уровня, где при наличии геоморфологических ловушек обогащать осадки оксидами  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  вплоть до образования рудных скоплений. Но, основная масса марганца, по всей видимости, удерживалась в растворенной форме в субокислительных придонных водах. На стадиях затухания гидротермальной деятельности находящиеся во впадинах воды из-за неминуемого разбавления морской водой теряли

способность удерживать растворенный марганец и тот, окисляясь, переходил в осадок. С началом нового гидротермального цикла процесс повторялся.

Таким образом, марганценовые отложения месторождения Ушкатын-III формируются разными способами: за счет прямого накопления оксидов марганца в окислительных преимущественно мелководных условиях и путем предварительной концентрацией растворенного металла в субокислительных придонных водах в относительно глубоководных участках дна и последующего перевода его в осадок. Второй способ представляется доминирующим. Максимумы накопления марганца не обязательно совпадают с пиками гидротермальной активности. Наоборот, именно затухание гидротермальных процессов часто способствует осаждению марганца. В тоже время химический состав "фоновых" карбонатных отложений с высокими ("избыточными") содержаниями Mn, Zn, As, Sr, Mo, Cd, Sb, Pb и других элементов не исключает возможности их седиментации в периоды гидротермальной активности. В любом случае, образование рудоносных отложений контролируется не только поставкой металла, но, главным образом, гидрохимическими параметрами придонных вод.

Главным дискуссионным вопросом в рассмотренной модели является природа рудообразующих растворов. Предыдущие исследователи полагали, что гидротермальные системы, зарождались в фундаменте рифтогенной структуры и связаны с магматическими очагами, питаемыми синхронный с осадконакоплением вулканизм (Рожнов, 1982; Варенцов и др., 1993). Не оспаривая принципиальную возможность такого сценария, тем не менее отметим, что по многим признакам месторождение Ушкатын-III сопоставимо с объектами SEDEX (sedimentary exhalative) типа. К таковым признакам относятся (Wilkinson, 2014): локализация рудных залежей в пределах рифтогенной структуры; трансгрессивный тип мощного осадочного разреза с красноватыми континентальными отложениями в основании и морскими глинисто-кремнисто-карбонатными породами в верхней части; ограниченное развитие в районе магматических пород; приуроченность месторождений к осадкам узкого возрастного

**Рис. 12.** Модели генезиса металлоносных отложений нижней (а), (б) и верхней (в), (г) частей рудоносной пачки. (а) – фаза активной гидротермальной деятельности в условиях мелководного бассейна, накопление марганценовых отложений ( $MnO_2$  I) в окислительных условиях на удалении от "подводящего канала", концентрирование растворенного марганца во впадинах с субокислительными условиями; (б) – снижение уровня моря, насыщение кислородом придонных вод и осаждение растворенного в них марганца ( $MnO_2$  II), гидротермальные процессы могли продолжаться или были приостановлены (как показано на рисунке); (в) – фаза активной гидротермальной деятельности в условиях глубоководного бассейна, осаждение марганца на приподнятых участках дна выше редокс-границы ( $MnO_2$  I), концентрирование растворенного марганца во впадинах с субокислительными условиями; (г) – прекращение гидротермальных процессов, насыщение придонных вод кислородом и осаждение растворенного в них марганца ( $MnO_2$  II). 1 – "фоновые" органогенно-детритовые карбонатные отложения, 2 – рифогенные постройки с прожилково-вкрапленным барит-свинцовым оруденением, 3 – ожелезненные продукты разрушения рифогенных отложений (известковые песчаники, алевролиты и брекчи), 4 и 5 – металлоносные отложения: 4 – железистые, 5 – марганцевые; 6 – уровень редокс-барьера для марганца: ниже линии марганец сохраняется в растворе, выше – переходит в твердые фазы (оксиды).



интервала; стратиформный характер залегания рудных тел; отсутствие околорудных изменений вмещающих пород; тяготение месторождений к зонам конседиментационных разломов; наличие руд цветных металлов (в силу традиций для аналогичных по условиям залегания Fe–Mn месторождений термин SEDEX используется редко). По современным представлениям месторождения SEDEX типа формируются преимущественно за счет растворов, циркулирующих в осадочных толщах, а вклад магматических процессов, если и проявлен, то сводится к поставке тепла, активизировавшего гидротермальную систему (Кисляков, Щеточкин, 2000; Robb, 2005; Холодов, 2006; Wilkinson, 2014). Мы полагаем, что подобные воззрения вполне могут быть применимы и к месторождениям Центрального Казахстана. Но, этот вопрос нуждается в дальнейшей проработке.

Как отмечали еще предыдущие исследователи, среди возможных современных аналогов к месторождениям Атасуйского типа ближе всего металлоносные осадки впадин Красного моря (Варенцов и др., 1993). Эти объекты роднят приуроченность к рифтогенным структурам, локализация оруденения в пределах относительно замкнутых впадин-ловушек, ассоциация полиметаллических и железо-марганцевых отложений, терригенно-карбонатный тип рудовмещающих отложений при ограниченном развитии вулканогенных пород, гидротермальный источник металлов. Но, вместе с тем, есть и существенные различия. В частности, месторождение Ушкатын-III отличается от красноморских отложений по следующим параметрам. Рудоносные илы Красного моря образуются в глубоководных депрессиях (глубиной до 2850 м) осевой части рифта, в то время как для месторождения Ушкатын-III реконструируются прибрежные, относительно мелководные обстановки. Сульфидные отложения Красного моря обогащены как свинцом, так и цинком, а барит-свинцовые руды Ушкатына-III практически лишены цинка. Осадки впадин Красного моря характеризуются высокими содержаниями меди: в среднем от 45 г/т в “фоновых” карбонатных илах до 430–1060 и 8810 г/т в железо-марганцевых и сульфидных отложениях соответственно (Бутова, 1998). Во вмещающих породах и рудах месторождения Ушкатын-III средние концентрации меди, как минимум, в 20 раз ниже. Таким образом, металлоносные отложения Красного моря и месторождения Ушкатын-III не являются полными аналогами. Тем ни менее, предложенные для Красного моря механизмы накопления марганца в пределах относительно изолированных впадин за счет периодического изменения физико-химических параметров придонных вод (Бутова, 1998; Гурвич, 1998), принципиально сходны с рассмотренными в настоящей статье моделями образования месторождения Ушкатын-III.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Месторождение Ушкатын-III представляет собой уникальный пример стратиформных объектов, локализованных в слабо метаморфизованных осадочных толщах, сочетающих в пределах общей карбонатной пачки крупные залежи барит-свинцовых, железных и марганцевых руд. Геологические и геохимические данные показывают, что генезис обеих типов руд связан, скорее всего, с развитием единой гидротермальной системы. Руды образуются вблизи или на поверхности морского дна: барит-свинцовые — в местах просачивания растворов через рифогенные постройки, а железные и марганцевые — на удалении от устья гидротема, за счет вещества, рассеянного в водной толще.

Уникальность месторождения Ушкатын-III обусловлена сочетанием нескольких независимых генетических условий: интенсивном и продолжительном развитии рудоносной гидротермальной системы; разгрузке растворов в пределах относительно небольшой впадины-ловушки; наличию на смежных территориях разных типов геохимических барьеров (сульфат-сероводородный барьер внутри рифогенных построек — для барит-свинцового оруденения, и кислородный барьер в изолированных морских впадинах — для железо-марганцевого); спокойной гидродинамической обстановке в глубоководной части бассейна и относительно медленная скорость накопления “фоновых осадков”, благоприятствующие седиментации металлоносных отложений.

*Авторы выражают благодарность председателю правления АО “Жайремский ГОК” (поселок Жайрем, Республика Казахстан) А.Ю. Бурковскому и геологам этого предприятия В.А. Волкову, О.А. Муратову, А.Н. Абдельмановой, Ж.Ж. Акимееву, К.А. Акшаловой, А.С. Бурханову, Р.Б. Иваковой, Г.К. Турлыновой за содействие в реализации полевых исследований.*

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Биология гидротермальных систем (2002) (Отв. ред. А.В. Гебрук). М.: Изд-во Института океанологии РАН, 544 с.
- Брусницын А.И. (2007) Ассоциации марганцевых минералов как индикаторы фугитивности кислорода при метаморфизме металлоносных отложений. *Геохимия*. (4), 345-363.
- Brusnitsyn A.I. (2007) Associations of Mn-bearing minerals as indicator of oxygen fugacity during the metamorphism of metalliferous deposits. *Geochem. Int.* 45(4), 345-363.
- Брусницын А.И. (2013) Геохимия и модель формирования рудоносных отложений Парнокского железо-

- марганцевого месторождения (Полярный Урал). *Геохимия*. (8), 690-716.
- Brusnitsyn A.I. (2013) Geochemistry and Genetic Model of the Ore-Bearing Sediments of the Parnok Ferromanganese Deposit, Polar Urals. *Geochem. Int.* **51**(8), 623-645.
- Брусницын А.И. (2015) Парнокское марганцевое месторождение, Полярный Урал: минералогия, геохимия и генезис руд. СПбГУ: Институт наук о Земле, 116 с.
- Брусницын А.И., Стрекопытов С.В. (2010) Минералогия и геохимия рудоносных отложений Дурновского месторождения. *Металлогения древних и современных океанов-2010. Рудоносность рифтовых и островодужных структур*. Миасс: ИМин УрО РАН, 90-97.
- Брусницын А.И., Перова Е.Н., Верещагин О.С., Бритвин С.Н., Платонова Н.В., Шиловских В.В. (2018) Генетическая минералогия марганцевых руд месторождения Ушкатын-III, Центральный Казахстан. *Металлогения древних и современных океанов – 2018. Вулканизм и рудообразование* (Отв. ред. В.В. Масленников, И.Ю. Мелекесцева). Миасс: ИМин УрО РАН, 67-70.
- Брусницын А.И., Кулешов В.Н., Садыков С.А., Перова Е.Н., Верещагин О.С. (2020) Изотопный состав ( $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta^{18}\text{O}$ ) и генезис марганцевых отложений месторождения Ушкатын-III, Центральный Казахстан. *Литология и полезные ископаемые*. (6), 522-548.
- Бузмаков Е.И., Щибрик В.И., Рожнов А.А., Середа В.Я., Радченко Н.М. (1975) Стратиформные железо-марганцевые и полиметаллические месторождения Ушкатынского рудного поля (Центральный Казахстан). *Геология рудных месторождений*. (1), 32-46.
- Бузмаков Е.И., Щибрик В.И. (1976) Стратиграфия и литология фаменских и турнейских отложений Атаусьского рудного района. *Советская геология*. (2), 61-79.
- Бутузова Г.Ю. (1998) *Гидротермально-осадочное рудообразование в рифтовой зоне Красного моря*. М.: Геос, 312 с.
- Варенцов И.М., Веймарн А.Б., Рожнов А.А., Щибрик В.И., Соклова А.Л. (1993) Геохимическая модель формирования марганцевых руд фаменского рифтогенного бассейна Казахстана (главные компоненты, редкие земли, рассеянные элементы). *Литология и полезные ископаемые*. (3), 56-79.
- Веймарн А.Б. (1982) *Железо-марганцевые месторождения фамена Центрального Казахстана. Геология и геохимия марганца* (Отв. ред. И.М. Варенцов). М.: Наука, 122-127.
- Веймарн А.Б., Милановский Е.Е. (1990) Фаменский рифтогенез на примере Казахстана и некоторых других регионов Евразии. Статья 1. *Бюлл. МОИП. Отд. геол.* (4), 34-47.
- Галкин С.В. (2002) *Гидротермальные сообщества мирового океана*. М.: ГЕОС, 197 с.
- Гурвич Е.Г. (1998) *Металлоносные осадки Мирового океана*. М.: Научный Мир, 340 с.
- Дубинин А.В. (2006) *Геохимия редкоземельных элементов в океане*. М.: Наука, 359 с.
- Жайремский горно-обогатительный комбинат. Годовой отчет за 2015 год*. (2015) Издательство АО ЖГОК: 103 с.
- Калинин В.В. (1982) *Метаморфизм в марганцевых и железо-марганцевых рудах месторождений Ушкатынской группы (Центральный Казахстан)*. Геология и геохимия марганца (Отв. ред. И.М. Варенцов). М.: Наука, 122-127.
- Калинин В.В. (1985) *Комплексные железо-марганцевые и цинк-свинец-баритовые руды месторождений Ушкатынской группы (Центральный Казахстан)*. *Вулканогенно-осадочные и гидротермальные марганцевые месторождения* (Отв. ред. И.В. Витовская). М.: Наука, 5-64.
- Калинин В.В., Рожнов А.А., Бузмаков Е.И., Середа В.Я., Щибрик В.И. (1984) *Вещественный состав руд и генетические особенности месторождений Ушкатынского рудного поля. Марганцевое рудообразование на территории СССР* (Отв. ред. Д.Г. Сапожников). М.: Наука, 131-137.
- Каюпова М.М. (1974) *Минералогия железных и марганцевых руд Западного Атасу (Центральный Казахстан)*. Алма-Ата: Наука, 232 с.
- Кисляков Я.М., Щеточкин В.Н. (2000) Гидрогенное рудообразование. М.: ЗАО "Геоинформмарк", 611 с.
- Коробкин В.В., Буслов М.М. (2011) Тектоника и геодинамика западной части Центрально-Азиатского складчатого пояса (палеозойды Казахстана). *Геология и геофизика*. (12), 2032-2055.
- Митряева Н.М. (1979) *Минералогия барито-цинково-свинцовых руд месторождений Атаусьского района*. Алма-Ата: Наука, 219 с.
- Перельман А.И. (1989) *Геохимия*. М.: Высшая школа, 528 с.
- Рожнов А.А. (1967) *О геолого-генетических особенностях марганцевого оруденения западной части Джайльминской мульды и месте марганцевого оруденения в ряду проявлений железа и полиметаллов района. Марганцевые месторождения СССР* (Отв. ред. Д.Г. Сапожников). М.: Наука, 311-324.
- Рожнов А.А., Бузмаков Е.И., Манухин Н.К., Щибрик В.И. (1976) О зональности отложений железных и марганцевых руд Атаусьских месторождений (Центральный Казахстан). *Геология рудных месторождений*. (3), 23-32.
- Рожнов А.А. (1982) *Сравнительная характеристика марганцевых месторождений Атаусьского и Никопольско-чиатурского типов. Геология и геохимия марганца* (Отв. ред. И.М. Варенцов) М.: Наука, 116-121.
- Рой С. (1986) *Месторождения марганца. Пер. с англ. Е.Г. Гурвича и др. (Под ред. В.Н. Холодова)*. М.: Мир, 520 с.
- Скрипченко Н.С. (1989) *Прогнозирование месторождений цветных металлов в осадочных породах*. М.: Недра, 207 с.
- Справочное пособие по стратиформным месторождениям (1990) (Под ред. Л.Ф. Наркелюна, А.И. Трубачева). М.: Недра, 391 с.
- Холодов В.Н. (2006) *Геохимия осадочного процесса*. М.: ГЕОС, 608 с.
- Щерба Г.Н. (1964) Некоторые особенности изучения месторождений атаусьского типа. *Известия АН КазССР. Серия геологическая*. (5), 15-33.
- Щерба Г.Н. (1967) Месторождения атаусьского типа. *Геология рудных месторождений*. (5), 106-114.
- Экосистемы атлантических гидротерм (2006) (Отв. ред. М.Е. Виноградов, А.Л. Верещагин). М.: Наука, 348 с.
- Юдович Я.Э., Кетрис М.П. (2011) Геохимические индикаторы литогенеза (литологическая геохимия). Сыктывкар: Геопринт, 742 с.
- Юдович Я.Э., Кетрис М.П. (2014) Геохимия марганца. Сыктывкар: Геопринт, 540 с.
- Atlas of Mineral deposit models of the Republic of Kazakhstan (2004) (Eds. Daukeev S.Zh., Uzhkenov B.S., Bepaev Kh.A., Miroshnichenko L.A., Mazurov A.K., Sayduakasov M.A.). Almaty: Printing House "Center for geoinformation of the MF RK", 141 p.

- Bau M., Dulski P. (1996) Distribution of yttrium and rare-earth elements in the Penge and Kuruman iron-formations, Transvaal supergroup, South Africa. *Precambrian Res.* **79**, 37-55
- Bau M., Schmidt K., Koschinsky A., Hein J., Kuhn T., Usui A. (2014) Discriminating between different genetic types of marine ferro-manganese crusts and nodules on rare earth elements and yttrium. *Chem. Geol.* **381**, 1-9.
- Brugger J., Giere R. (2000) Origin and distribution of some trace elements in metamorphosed Fe–Mn deposits, Val Ferrera, Eastern Swiss Alps. *Can. Miner.* **38**, 1075-1101.
- Brumsack H.-J. (2006) The trace metal content of recent organic carbon-rich sediments: implications for Cretaceous black shale formation. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* (232), 344-361.
- Calvert S.E., Pedersen T.F. (1996) Sedimentary geochemistry of manganese: implications for the environment of formation of manganiferous black shale. *Econ. Geol.* **91**, 36-47.
- Chisonga B.C., Gutzmer J., Beukes N.J., Huizenga J.M. (2012) Nature and origin of the protolith succession to the paleoproterozoic Serra do Navio manganese deposit, Amapa province, Brazil. *Ore Geol. Rev.* **47**, 59-76.
- Force E.R., Cannon W.F. (1988) Depositional model for shallow-marine manganese deposits around black shale basins. *Econ. Geol.* **83**, 93-117.
- Frakes L., Bolton B. (1992) Effects of oceanic chemistry, sea level, and climate on the formation of primary sedimentary manganese ore deposits. *Econ. Geol.* **87**, 1207-1217.
- Fronzel C., Baum J. (1974) Structure and mineralogy of the Franklin zinc-iron-manganese deposit, New Jersey. *Econ. Geol.* **69**, 157-180.
- German C.R., Holliday B.P., Elderfield H. (1991) Redox cycling of rare earth elements in suboxic zone of the Black Sea. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **55**, 3553-3558.
- Glasby, G.P., Paravassiliou, C.T., Mitsis, J., Valsami-Jones, E., Liakopoulos, A., and Renner R.M. (2005) The Vani manganese deposit, Milos Island, Greece: fossil stratabound Mn–Ba–Pb–Zn–As–Sb–W-rich hydrothermal deposit, in Fytikas, M., and Vougioukalakis, G. (eds.). *The South Aegean active volcanic arc*: Amsterdam, Elsevier, P. 255-291
- Gutzmer J., Beukes N.J. (1998) The manganese formation of the Neoproterozoic Penganga Group, India – revision of an enigma. *Econ. Geol.* **93**, 1091-1102.
- Holtstam D., Mansfeld J. (2001) Origin of a carbonate-hosted Fe–Mn–(Ba–As–Pb–Sb–W) deposit of Langban-type in central Sweden. *Miner. Deposit.* **36**, 641-657.
- Huebner J.S. (1967) Stability relation of minerals in the system Mn–Si–C–O. Ph. D. Thesis. Baltimore, USA: The Johns Hopkins University, 279 p.
- Kato Y., Fujinaga K., Nozaki T., Osawa H., Nakamura K., Ono R. (2005) Rare Earth, Major and Trace elements in the Kunimiyama ferromanganese deposit in the Northern Chichibu Belt, Central Shikoku, Japan. *Res. Geol.* **55**, 291-299.
- Langban, the Mines, their Minerals, History and Explorers* (1999). (Eds. Holtstam D., and Langhof J.) Stockholm: Raster Forlag, 215 p.
- Li Y.-H., Schoonmaker J.E. (2003) Chemical composition and mineralogy of marine sediments. *Treatise on Geochemistry. Sediments, diagenesis, and sedimentary rocks*. Amsterdam: Elsevier, 7, 1-35.
- Liakopoulos A., Glasby G.P., Papavassiliou C.T., Boulegue J. (2001) Nature and origin of the Vani manganese deposits, Milos, Greece: an overview. *Ore Geol. Rev.* **18**, 181-209.
- Maynard J.B. (2010) The chemistry of manganese ores through time: a signal of increasing diversity of earth-surface environment. *Econ. Geol.* **105**, 535-552.
- Maynard J.B. (2014) Manganiferous sediments, rocks and ores. *Treatise on Geochemistry*. Elsevier: Amsterdam, **9**, 327-349.
- Moffet J.W. (1990) Microbially mediated cerium oxidation in sea water. *Nature.* **345**(6274), 421-423.
- Morel F.M.M., Milligan A.J., Saito M.A. (2014) Marine bioinorganic chemistry: the role of trace metals in the oceanic cycles of major nutrients. *Treatise on Geochemistry*. Elsevier: Amsterdam, **8**, 123-150.
- Munteanu M., Marincea S., Kasper H.U., Zak K., Alexe V., Trandafir V., Saptefrati G., Mihalache A. (2004) Black chert-hosted manganese deposits from the Bistritei Mountains, Eastern Carpathians (Romania): petrography, genesis and metamorphic evolution. *Ore Geol. Rev.* **24**, 45-65.
- Nicholson K. Contrasting mineralogical-geochemical signatures of manganese oxides: guides to metallogenesis. *Econ. Geol.* **87**, 1253-1264.
- Ossa F.O., Hofmann A., Wille M., Spangenberg J.E., Bekker A., Poulton S.W., Eickmann B., Schoenberg R. (2018) Aerobic iron and manganese cycling in a redox-stratified Mesoproterozoic epicontinental sea. *Earth Planet. Sci. Lett.* **500**, 28-40.
- Papavassiliou K., Voudouris P., Kanellopoulos C., Glasby G., Alfieris D., Mitsis I. (2017) New geochemical and mineralogical constraints on the genesis of the Vani hydrothermal manganese deposits at NW Milos island, Greece: comparison with the Aspro Gialoudi deposits and implications for the formation of the Molos manganese mineralization. *Ore Geol. Rev.* **80**, 594-611.
- Planavsky N., Bekker A., Rouxel O.J., Kamber B., Hofmann A., Knudsen A., Lyons T.W. (2010) Rare earth elements and yttrium compositions of archaic and paleoproterozoic Fe formations revisited: new perspectives on the significance and mechanisms of deposition. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **74**, 6387-6405
- Rantitsch G., Melcher F., Meisel Th., Rainer Th. (2003) Rare earth, major and trace elements in Jurassic manganese shales of the Northern Calcareous Alps: hydrothermal versus hydrogenous origin of stratiform manganese deposits. *Mineral. Petrol.* **77**, 109-127.
- Robb L. (2005) *Introduction to ore-forming processes*. Blackwell Publishing, 373 p.
- Sholkovitz E.R., Landing W.M., Lewis B.L. (1994) Ocean particle chemistry: the fractionation of rare earth elements between suspended particles and seawater. *Geochim. Cosmochim.* **58**, 1567-1579
- Tribovillae N., Algeo T.J., Lyons T., Riboulleau A. (2006) Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: an update. *Chem. Geol.* **232**, 12-32.
- Wilkinson J.J. (2014) *Sediment-hosted zinc-lead mineralization: processes and perspectives. Treatise on geochemistry*. Second edition. Vol. 13. Amsterdam: Elsevier, 2014. P. 219-250.
- Wu C., Zhang Z., Xiao J., Fu Y., Shao S., Zheng C., Yao J., Xiao C. (2016) Nanhuan manganese deposits within restricted basins of the southeastern Yangtze platform, China: constraints from geological and geochemical evidence. *Ore Geol. Rev.* **75**, 76-99.
- Xiao J., He J., Yang H., Wu C. (2017) Comparison between Datangpo-type manganese ores and modern marine ferromanganese oxyhydroxide precipitates based on rare earth elements. *Ore Geol. Rev.* **89**, 290-308.