

УДК 551

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ ($\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$) И ГЕНЕЗИС МАРГАНЦЕНОСНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ МЕСТОРОЖДЕНИЯ УШКАТЫН-III, ЦЕНТРАЛЬНЫЙ КАЗАХСТАН

© 2020 г. А. И. Брусницын^{a, *}, В. Н. Кулешов^{b, **}, С. А. Садьков^{c, ***},
Е. Н. Перова^a, О. С. Верещагин^a

^aСанкт-Петербургский государственный университет,
пер. Декабристов, 16, Санкт-Петербург, 199155 Россия

^bГеологический институт РАН, Пыжевский пер., 7, Москва, 119017 Россия

^cИнститут минералогии Южно-Уральского федерального научного центра
минералогии и геоэкологии УрО РАН, Ильменский заповедник,
Миасс, Челябинская область, 456304 Россия

*e-mail: brusspb@yandex.ru

**e-mail: kuleshov@ginras.ru

***e-mail: sergei_sadykov@mail.ru

Поступила в редакцию 09.03.2020 г.

После доработки 02.04.2020 г.

Принята к публикации 17.06.2020 г.

Месторождение Ушкатын-III находится в Центральном Казахстане, в 300 км к западу от г. Караганда. Оно относится к слабометаморфизованным гидротермально-осадочным рудным объектам атакситового типа. В верхнедевонской (D_3fm_2) карбонатной толще этого месторождения присутствуют стратиформные залежи железных, марганцевых и барит-свинцовых руд. Объектами исследования являлись железо- и марганценозные отложения. Железные руды сложены гематитом, кальцитом и кварцем. Среди марганцевых руд выделяются два типа: браунитовые и гаусманнитовые. Браунитовые руды сложены браунитом, кальцитом, кварцем и альбитом; гаусманнитовые – гаусманнитом, родохрозитом, марганцевым кальцитом, тефроитом (иногда с сонолитом и аллеганитом) и фриделитом. Минеральный состав руд сформировался в ходе захоронения металлоносных осадков, содержащих оксиды Fe^{3+} и $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$. Характер и интенсивность протекания постседиментационных процессов контролировались содержанием в исходных породах органического вещества (ОВ). Браунитовые руды формировались в окислительных условиях, а гаусманнитовые – в восстановительных. Индикатором первоначального присутствия ОВ является изотопный состав углерода карбонатов. Высокие значения $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$ (от -0.3 до 2.1%) в гематитовых рудах, браунитовых рудах и во вмещающих известняках близки к бикарбонату морской воды, который попадал в осадок в составе биогенного (фрагменты раковин) кальцита. В то же время низкие значения $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$ (в среднем -12.3%) в гаусманнитовых рудах свидетельствуют об участии в образовании родохрозита и марганцевого кальцита углерода из захороненного в осадках ОВ. Общий изотопный состав кислорода железных руд, марганцевых руд и вмещающих пород определялся вариациями соотношения в исходных осадках кальцита, обогащенного тяжелым изотопом ^{18}O , и оксидов железа и марганца, обогащенных легким изотопом ^{16}O . Преобразование осадочных оксидов Fe^{3+} и $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ в гематит, браунит и гаусманнит слабо меняет изотопный состав кислорода железо-марганцевых минералов. Средние значения $\delta^{18}\text{O}_{\text{общ}}$, определенные в скоплениях гематита (1.7%), браунита (14.8%) и гаусманнита (12.7%), близки к изотопным значениям в седиментогенных оксидах железа (0%) и марганца (11.5%). Изотопный состав кислорода свидетельствует о том, что в браунитовых рудах вещество исходных оксидов марганца не участвовало в образовании карбонатов. Средний изотопный состав кислорода карбонатов в этих рудах ($\delta^{18}\text{O}_{\text{карб}} = 19.1\%$) близок к аналогичному показателю во вмещающих известняках ($\delta^{18}\text{O}_{\text{карб}} = 20.8\%$). При формировании гаусманнитовых руд, напротив, оксиды марганца реагировали с ОВ, что приводило к образованию родохрозита и силикатов, а изотопно-легкий кислород исходных оксидов фиксировался в составе карбонатов ($\delta^{18}\text{O}_{\text{карб}} = 15.9\%$) и пород в целом ($\delta^{18}\text{O}_{\text{общ}} = 12.7\%$). При образовании гаусманнитовых руд не происходило усреднения изотопного состава кислорода даже в близких по минеральному составу агрегатах, слагающих смежные слои породы.

Ключевые слова: месторождения марганца, изотопный состав углерода и кислорода.

DOI: 10.31857/S0024497X20060026

Месторождение Ушкатын-III находится в Центральном Казахстане, в 300 км юго-западнее г. Караганды, в 15 км к северо-востоку от поселка Жайрем. Месторождение относится к специфической группе объектов т.н. атасуйского типа, отличительной чертой которого является сочетание в пределах единой геологической структуры и в осадочных породах близкого возраста стратиформных залежей железо-марганцевых, и полиметаллических (барит-свинцовых и/или свинцово-цинковых) руд [Щерба, 1964, 1967; Рожнов, 1967].

Месторождение было открыто в 1962 г. и разрабатывалось с 1982 г. для добычи марганцевых руд, а позднее, с 2015 г. — также и барит-свинцовых руд. Изучение этого месторождения проводилось в 1960–1980-е гг., и в это время были сформулированы основные гипотезы о его происхождении [Щерба, 1964, 1967; Рожнов, 1967, 1982; Каюпова, 1974; Бузмаков и др., 1975; Митряева, 1979; Веймарн, 1982; Калинин, 1982, 1985; Калинин и др., 1984; Скрипченко, 1980, 1989; Варенцов и др., 1993]. Пласты железных и марганцевых руд всеми исследователями относились к гидротермально-осадочным образованиям, которые были изменены при региональном метаморфизме в условиях низких температур и давлений. Барит-свинцовое оруденение рассматривалось как гидротермальное, сформировавшееся либо на стадии поздних складчатых деформаций осадочных толщ [Рожнов, 1967; Каюпова, 1974; Митряева, 1979; Калинин, 1985], либо еще в период их накопления [Скрипченко, 1989].

Полученные предшественниками геологические и минералогические сведения во многом не потеряли своего значения до сих пор. Однако сейчас они нуждаются в уточнении и дополнении, а предложенные ранее генетические построения — в существенной коррекции с учетом новых современных представлений о процессах и механизмах образования рудоносных отложений в осадочных комплексах. В связи с этим в 2016 г. нами возобновлено всестороннее изучение месторождения Ушкатын-III. В настоящем исследовании основное внимание уделено железо- и марганценосным отложениям. В частности, впервые получены данные по изотопному составу углерода и кислорода практически для всех минеральных разновидностей железных и марганцевых руд месторождения, а также для вмещающих эти руды пород. Это позволило установить источники вещества, участвующего в формировании различных участков металлонесной толщи, и оценить условия протекания рудного литогенеза.

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 проявлений. В пределах района они группируются в два рудных узла — Каражальский на востоке и Жайремский на западе. Месторождение Ушкатын-III принадлежит Жайремскому рудному узлу и расположено в его северной части.

Атасуйский рудный район приурочен к Жаильминской мульде (грабен—синклинали) (рис. 1).

Эта крупная рифтогенная структура, вытянутая с северо-запада на юго-восток на 140 км при ширине 10–30 км, образовалась в позднем девоне при деструкции эпикаледонского Центрально-Казахстанского 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 алевролитами, песчаниками и конгломератами (D_3ft) мощностью более 200 м, сформированными в субэральных 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 образом, 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.

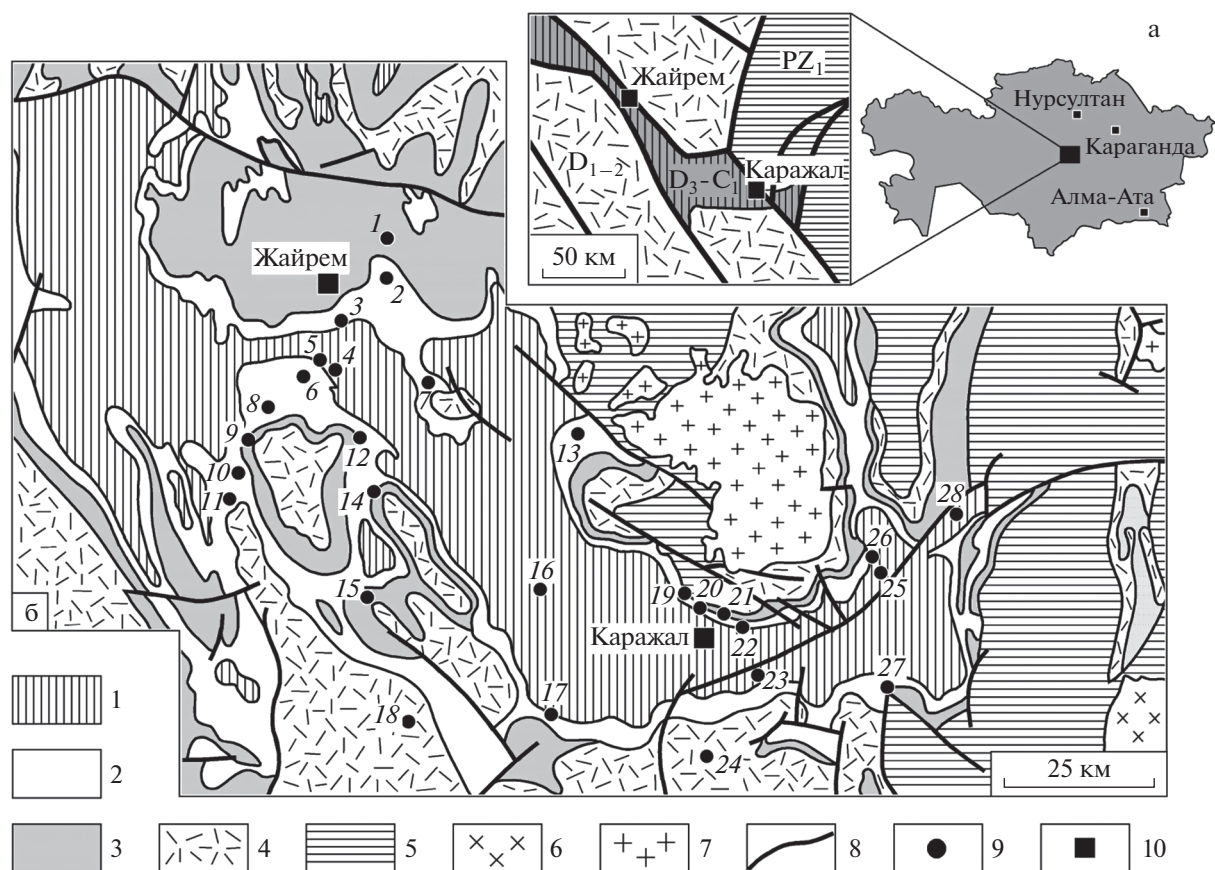


Рис. 1. Схемы расположения (а) и геологического строения (б) Жайлыминской мульды, по А.А. Рожнову [Рожнов, 1967; Справочное ..., 1990], Е.И. Бузмакову и В.И. Шибрику [1976].

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 трахидацитов (D_3ft), 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 – Вверный, 8 – Баир-Переезд, 9 – Гора Жомарт, 10 – Ручей Безымянный, 11 – Жомарт, 12 – Когалыжар, 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.

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 публикаций [Бузмаков и др., 1975; Каюпова, 1974; Митряева, 1979; Рожнов, 1967, 1982; Скрипченко, 1980, 1989]. С использованием опубликованных данных и результатов собственных полевых исследований (2016–2019 гг.) кратко охарактеризуем условия залегания рудоносных отложений.

Месторождение расположено в северо-западном борту Жайлыминского грабена Караой-

Ушкатынской грабен-синклинальной структуры второго порядка. Эта синклиналь, протягивающаяся в субмеридиональном направлении более чем на 2 км, шириной от 100 до 500 м и глубиной от 800 до 1000 м, характеризуется крутыми углами падения пластов пород, на крыльях достигающими 70° – 90° . Южнее месторождения Ушкатын-III ось синклинали резко поворачивает к востоку–северо-востоку, размах ее крыльев уменьшается до 50–100 м и на расстоянии около 2 км она выклинивается.

Ядро синклинальной складки сложено серыми органогенно-детритовыми известняками нижнего карбона (C_{1t}), а ее крылья – серыми и красными известняками и алевролитами верхнефаменского подъяруса девона (D_3fm_2). Рудовмещающими являются верхнедевонские породы. Состав

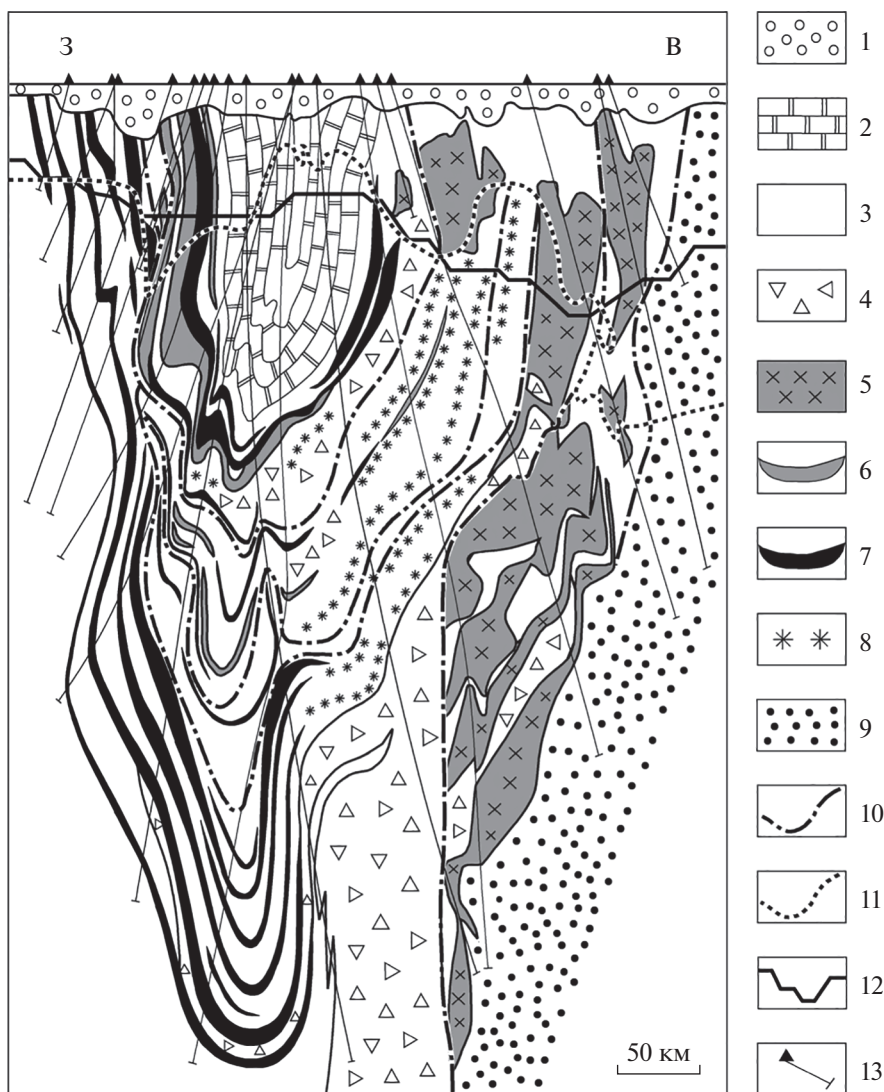


Рис. 2. Геологический разрез месторождения Ушкатын-III (по данным АО “Жайремский ГОК”, 2011, с упрощениями). 1 – рыхлые отложения, пески, глины, суглинки (KZ), 2 – известняки серые волнисто-слоистые и узловато-слоистые (C₁t), 3 – известняки серые и красные органогенно-детритовые, тонкослоистые (D₃fm₂), 4 – седиментационные известняковые брекчии с алевро-пелитовым цементом вишнево-серые и серо-зеленые (D₃fm₂), 5 – рифовые органогенно-водорослевые известняки буро-красные с прожилково-вкрапленным барит-свинцовым оруденением, 6 – железные руды, 7 – марганцевые руды, 8 – известняки с тонкими прослоями марганцевых руд, 9 – алевролиты и песчаники вишнево-серые (D₃fr), 10 – разрывные нарушения, 11 – нижняя граница зоны окисления, 12 – профиль карьера (2010 г.), 13 – проекции буровых скважин.

пород закономерно изменяется по разрезу и по площади, в результате чего на разных крыльях синклинали (на разных участках месторождения) рудоносная пачка представлена различными по составу отложениями, несущими разное оруденение (рис. 2).

В восточном крыле синклиальной структуры, на полимиктовых песчаниках франского яруса (D₃fr) залегают линзы рифовых органогенно-водорослевых известняков, оконтуренные продуктами разрушения – ареалами развития известковых алевролитов, песчаников и седиментационных брекчий. В рифовых известняках локализовано

прожилково-вкрапленное барит-свинцовое оруденение. Рудные тела в первом приближении имеют линзовидно-, пласто-(плито-)образную форму, со сложными внешними контурами. Протяженность рудных залежей составляет более 500 м, мощность варьирует от 3 до 40 м, по падению они прослежены до глубины 600 м.

В западном направлении и вверх по разрезу рифогенные известняки и ассоциирующие с ними известковые алевролиты, песчаники и брекчии сменяются органогенно-детритовыми известняками серого и красного цветов, содержащих пласты железных и марганцевых руд. К оси

синклинали рифогенные известняки с барит-свинцовыми рудами исчезают полностью, а далее замок складки и ее западное крыло сложены железно- и марганценосными карбонатными породами. Таким образом, в пределах продуктивной пачки барит-свинцовые и железо-марганцевые руды, хотя и располагаются близко друг к другу, тем не менее пространственно разобщены. По отношению к барит-свинцовому оруденению железно- и марганценозные отложения смещены по простиранию, а в разрезе начинаются почти на одном с ними уровне, но в основной своей массе залегают на более высоких горизонтах.

Рудоносная пачка в западном крыле складки характеризуется отчетливо выраженным циклическим строением, которое обусловлено ритмичным чередованием в разрезе пластов серых безрудных известняков и красноцветных пород, несущих оруденение. В основании повторяющихся ритмов залегают темно-серые известняки. Выше по разрезу ритма они сменяются светло-серыми известняками, а те, в свою очередь, красными известняками, вмещающими прослойки и линзы гематит-кальцитовых пород, а также пласты железных и марганцевых руд. В разных сечениях рудоносной пачки насчитывается от 5 до 14 элементарных ритмов. Мощность темно-серых известняков в них составляет от 1 до 30 м (в среднем 5 м), сопоставимые мощности характерны и для слоев рудовмещающих красных известняков. В то же время, толщина же разделяющих эти породы прослоев светло-серых известняков обычно не превышает 5–50 см. Мощность пластов марганцевых руд изменяется от 0,5 до 14 м (в среднем 2 м). Общая мощность рудоносной пачки варьирует от 50 до 200 м; эта пачка прослеживается на всем протяжении складки (на расстоянии более 2,5 км), а по падению – до глубины 800–1200 м.

На месторождении резко преобладают марганцевые руды, запасы железных руд уступают им примерно на порядок величины. Промежуточные по составу железо-марганцевые руды на месторождении встречаются редко: даже участвуя в строении единых залежей пласты железных и марганцевых руд, как правило, хорошо индивидуализированы.

На западном участке месторождения среди карбонатных отложений установлены два согласных тела щелочных базальтов, преобразованных в ходе низкотемпературного метаморфизма в мусковит-кварц-кальцит-хлорит-альбитовые породы.

ХАРАКТЕРИСТИКА ПОРОД РУДОНОСНОЙ ТОЛЩИ

В строении рудоносной пачки западной части месторождения Ушкатын-III участвуют темно-серые и светло-серые известняки, красные из-

вестняки, гематит-кальцитовые породы, железные и марганцевые руды.

Темно-серые известняки. Для изученного месторождения – это “фоновые отложения”, то есть литифицированные карбонатные илы, сформировавшиеся в периоды прекращения накопления железно- и марганценосных осадков. Известняки представляют собой мелкозернистые шламовые породы с тонкослоистой, 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-смеркит. Из аксессуарных минералов (<1 об. %) типичны сфалерит и пирит, реже встречаются галенит, апатит, рутил и циркон. Тонкая градиционная слоистость породы создается субпараллельной ориентацией органогенного детрита (реликтов члеников криноидей, раковин фораминифер, остракод и др.) и подчеркивается распределением тончайших (1–2 мм) линзочек слоистых силикатов. Среднее содержание $C_{орг}$ в известняках составляет всего 0,1 мас. %, в единичных образцах достигает 0,3%.

Светло-серые известняки слагают небольшие по мощности прослойки, разделяющие пласты “фоновых” темно-серых известняков и залегающих выше красноцветных пород. По составу, структуре и текстуре темно- и светло-серые известняки практически идентичны. Небольшие различия выражены в меньшем содержании в светлых известняках сульфидов, но большем – альбита, мусковита и клинохлора. Границы темно- и светло-серых известняков всегда четкие, согласные без изменения структурно-текстурного облика пород. Вместе с тем, в кровле слоев светло-серых известняков, как правило, хорошо проявлены сложные по морфологии поверхности размыва, на которые ложатся содержащие гематит отложения. Таким образом, сероцветные и красноцветные породы в пределах рудоносной пачки разделены поверхностями, фиксирующими перерывы в осадконакоплении.

Красные известняки слагают основной объем отложений, непосредственно вмещающих железное и марганцевое оруденение. Это мелкозернистые, обычно тонкослоистые с признаками градиционной сортировки вещества или реже линзовидно-слоистые породы, окраска которых обусловлена присутствием тонкодисперсного гематита (3–5 об. %). Основная масса этого минерала сконцентрирована в составе тонких (толщиной 1–2 мм) слоев, где он образует субпараллельные линзовидно-плотные скопления, обволакивающие относительно крупные (0,1–0,3 мм) зерна (биокласты) кальцита. Меньшая часть зерен гематита рассеяна в разделяющем такие слои мелкозернистом кальцитовом матрикс. Другими

характерными минералами красных известняков являются 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 более высокие содержания гематита, большее разнообразие второстепенных минералов и более грубо выраженное слоистое строение. Для гематит-кальцитовых пород типичны яснополосчатые, волнистослоистые, линзовиднослоистые (“узловатые”) текстуры. Многочисленные линзовидные обособления размером 5–10 мм по мощности и 10–20 мм по удлинению чаще всего сложены кальцитом. Скрепляющая кальцитовые линзы основная масса породы образована преимущественно гематитом и кальцитом с небольшими количествами мусковита и парсеттенсита. Матрикс всегда имеет полосчатое, ритмично-градационное строение, сочетающее два главных типа слоев. Слои первого типа образованы относительно крупными (до 30–100 мкм) в карбонатными биокластами, которые сцементированы микритовым кальцитом с тонкорассеянными гематитом и слюдой (рис. 3а). Слои второго типа сложены микрозернистым кальцитом, насыщенным субпараллельными слоями тонкодисперсного гематита (см. рис. 3б). В обоих вариантах наблюдаются широкие вариации содержания и кальцита, и гематита. Второстепенными и аксессуарными минералами в основной массе породы являются кварц, мусковит, парсеттенсит, кариопилит, тальк, калиевый полевой шпат, альбит, циркон, рутил, барит, апатит, свабит и пиробелонит.

Железные руды слагают небольшие (0.5–1.0 м мощностью) пласты и линзовидные залежи среди красных известняков и гематит-кальцитовых пород. Руды имеют простой 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 варьируют от тонко- до грубо-полосчатых. Относительно редкие субмономинеральные скопления микрозернистого гематита обычно массивные, местами с плохо выраженной слоистостью. Слагающие основной объем руд кальцит-гематитовые (с кварцем и альбитом) агрегаты, как правило, обладают колломорфно-комковатыми и микро-сферолитовыми структурами (см. рис. 3в). Участками наблюдаются мозаично-чешуйчатые срастания микроскопических зерен кварца и гематита.

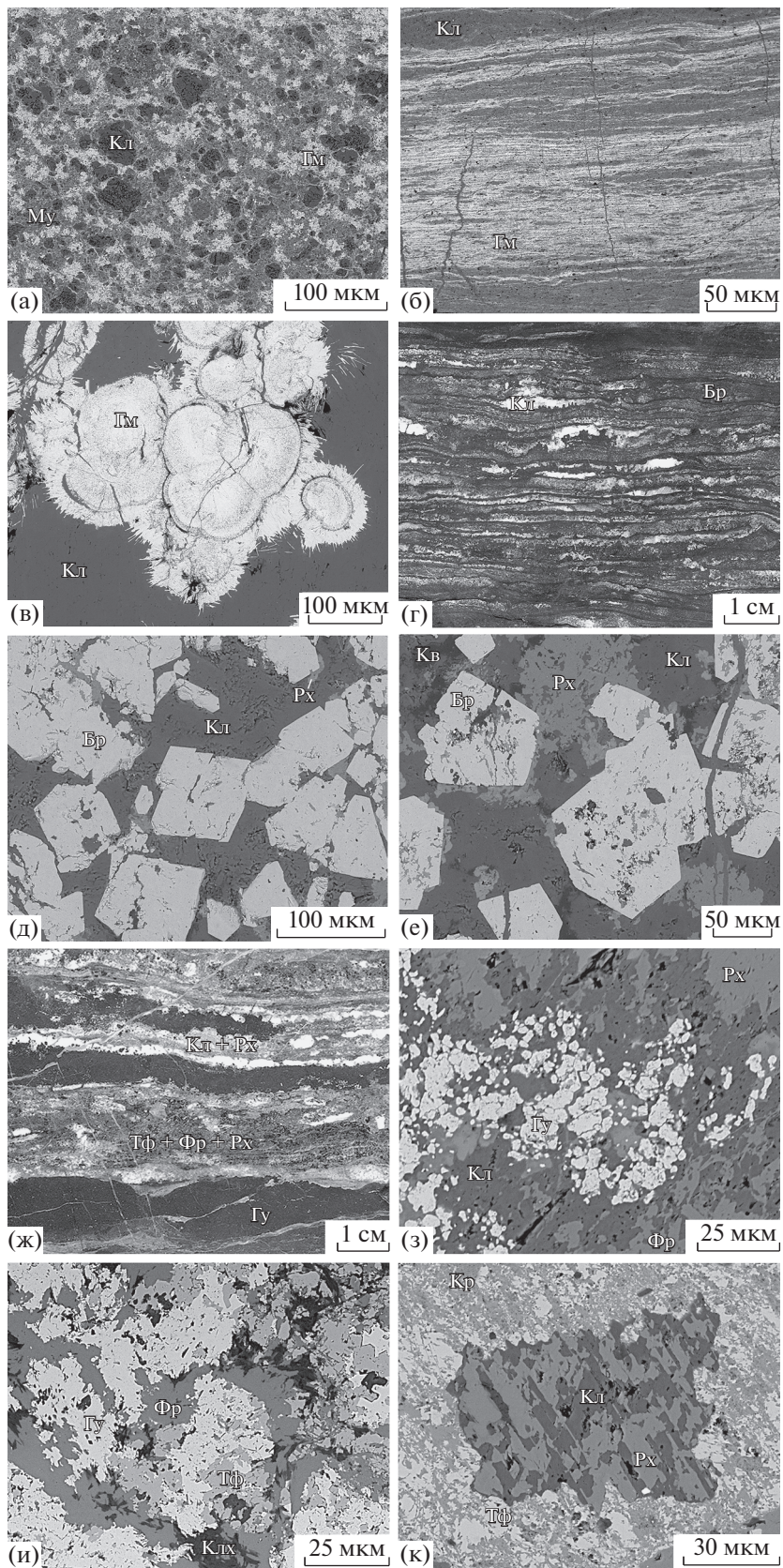
Марганцевые руды содержат в своем составе около семи десятков минералов, большинство из которых является аксессуарными фазами [Каюпова, 1974; Брусницын и др., 2018]. По минеральному составу руды делятся на два типа (названия даны по главным рудным минералам, представляющим интерес как источник марганца): браунитовые и гаусманнитовые. Эти руды могут слагать как самостоятельные пласты, так и сочетаться в пределах единого тела. В последнем случае смена минерального состава руд происходит в результате замещения браунита на гаусманнит и ассоциирующими с ним силикатами родохрозит.

Браунитовые руды – породы насыщенного черного цвета, в которых 85–95% объема сформировано браунитом и кальцитом, местами с кварцем (до 5%) и альбитом (до 5%). В существенно меньших количествах присутствуют гематит, кутнагорит, парсеттенсит, баннистерит, фриделит, пеннантит, родонит, натронамбулит, эгирин, манганаксинит и калиевый полевой шпат. Среди аксессуарных фаз наиболее типичны церианит, гетеролит, циркон, кентролит, пироксмангит, пиррофилит, тальк, мусковит, сапонит, доломит, барит, апатит и пиробелонит. Для браунитовых руд характерны два типа текстур: 1) однородная тонко-полосчатая, обусловленная субпараллельной ориентировкой тончайших кальцитовых линз в массе микрозернистого браунита (см. рис. 3г); 2) линзовидная, “узловато”-полосчатая, грубо-полосчатая с чередованием кальцит-браунитовых и гематит-кварц-кальцитовых прослоев и линз

Рис. 3. Структурно-текстурные особенности и минеральный состав металлоносных пород месторождения Ушкатын-III. Фотографии шлифов в обратно-отраженных электронах (а–в, д, е, з–к) и полированных образцов (г, ж).

а, б – гематит-кальцитовые породы: а – фрагмент слоя, сложенного биокластами кальцита, сцементированными мусковит-парсеттенсит-гематит-кальцитовым агрегатом, б – слоистая микротекстура, образованная чередованием кальцитовых (темно-серое) и гематитовых (светло-серое) слоев; в – гематитовые руды: колломорфно-сферолитовые обособления гематита (белое) в кальцитовой массе (серое); г–е – браунитовые руды: г – тонкослоистая полосчатая текстура, образованная ритмичным чередованием браунитовых (черное), кальцитовых (белое) и браунит-кальцитовых (серое) агрегатов; д, е – мозаичная структура основной массы породы с идиоморфными кристаллами браунита (белое) в матрице кальцита (темно-серое) и кальцита с родохрозитом (светло-серое) с небольшим количеством кварца (черное); ж–к – гаусманнитовые руды: ж – грубополосчатая текстура, с чередованием слоев, сложенных преимущественно гаусманнитом (черное) тефроитом, фриделитом, родохрозитом и кальцитом (серое, неравномерно окрашенное), кальцитом и родохрозитом (белое), з–к – неравномерно-зернистая структура основной массы породы: з – срастания гаусманнита, родохрозита, кальцита и фриделита, и – срастания гаусманнита, тефроита и фриделита, к – родохрозит-кальцитовые скопления в кариопилит-тефроитовом агрегате.

Минералы: Кв – кварц, Гм – гематит, Гу – гаусманнит, Бр – браунит, Тф – тефроит, Фр – фриделит, Кр – кариопилит, Му – мусковит (срастания с парсеттенситом), Клх – марганцевый клинохлор, Кл – кальцит, Рх – родохрозит.



толщиной 5–20 мм. Большая часть второстепенных и аксессуарных минералов приурочена к грубо-полосчатым рудам. Структура руд микрозернистая, преимущественно мозаичная, образованная срастанием идиоморфных кристаллов браунита и изометричных зерен кальцита и кварца (см. рис. 3д, е). Скопления второстепенных минералов образуют участки с комковатой, спутанно-чешуйчатой или микрогранобластовой структурой.

Гаусманнитовые руды обладают коричневой окраской различных оттенков. Главные минералы в них представлены гаусманнитом, родохрозитом, кальцитом, тефроитом, марганцевыми гумитами (сонолитом и аллеганитом) и фриделитом; второстепенные — гематитом, якобитом, кариопилитом, клинохлором, пеннантитом и неотокитом. Среди аксессуарных минералов наиболее распространены: церианит, циркон, манганаксинит, тальк, цельзиан, кутнагорит, саркинит, тилазит, ретциан, гаспарит, барит, монацит, апатит, свабит, пиробелонит и флюорит.

Гаусманнитовым рудам присущи слоистая и линзовидно-полосчатая текстуры от тонкой до грубой размерности (см. рис. 3ж). В тонкослоистых разновидностях строение породы определяется распределением в основной массе субпараллельных скоплений микрозернистого гаусманнита и карбонатов. В грубо-полосчатых рудах наблюдаются более или менее обособленные линзы и слои (5–20 мм мощностью), сложенные преимущественно либо гаусманнитом, либо карбонатами, либо карбонатами с фриделитом, хлоритами, тефроитом и гумитами (см. рис. 3з–к). Гаусманнитовые слои обладают массивными микротекстурами и микрозернистыми, в некоторых участках комковатыми структурами. В то же время для существенно карбонатных и карбонатно-силикатных слоев характерны неоднородный состав, с широкими вариациями содержаний главных и второстепенных минералов, и соответственно разнообразные структуры. Наиболее типичными минеральными агрегатами здесь являются: 1) гаусманнитовый с второстепенными тефроитом, фриделитом и кальцитом; 2) кальцит-родохрозит-фриделит-тефроитовый с второстепенными гаусманнитом и якобитом; 3) тефроит-фриделит-кальцит-родохрозитовый с второстепенными кариопилитом и хлоритом. Скопления кальцита и родохрозита обладают комковатыми или микрозернистыми структурами; слоистых силикатов — спутано-волоконистыми, радиально-лучистыми, чешуйчатыми, иногда колломорфными структурами; тефроита и гумитов — комковатыми, пойкилитовыми структурами, переходящими в микрозернистыми, гранобластовые. Во всех агрегатах наблюдаются отчетливые признаки собирательной перекристаллизации минералов с постепенным укрупнением размеров зерен и развитием более совершенных по морфологии индивидов.

Местами в рудах фиксируется замещение гаусманнита родохрозитом.

Таким образом, в породах западной части месторождения сохраняются типичные для осадочных пород слоистые текстуры: более тонкие в известняках и более грубые (линзовиднослоистые, “узловато” слоистые) в гематит-кальцитовых породах, железных и марганцевых рудах. Известняки обладают однородными реликтовыми органо-генно-детритовыми структурами, относительно слабо измененными процессами перекристаллизации карбонатов. Минеральный состав, структуры и текстуры гематит-кальцитовых пород и марганцевых руд более разнообразны. Микрозернистые и комковатые структуры здесь сменяются мозаичными микрогранобластовыми, спутанно-чешуйчатыми, радиально-лучистыми и т.п. Однако такие замещения часто реализуется не полностью, из-за чего породы приобретают пятнистый облик и неоднородную микротекстуру. Вариации минерального состава, структур и текстур наиболее типичны для гаусманнитовых руд, тогда как основная масса браунитовых руд характеризуется относительно простым строением. Железные руды отличаются преимущественно колломорфно-комковатой и сферолитовой структурами.

Судя по петрографическим признакам, постседиментационные процессы не сопровождались интенсивным перераспределением вещества ни в пределах отдельных пластов, ни тем более в масштабах месторождения. Локальная миграция химических 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 в рудоносной пачке развивается жильная минерализация. Как правило, здесь присутствуют тонкие (0.5–2 см) и короткие (длиной до 10 см) прожилки сегрегационного происхождения, минеральный состав которых близок к составу вмещающих пород. Жильная минерализация на месторождении распространена локально и мало сказывается на строении и составе рудоносных отложений.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ КАРБОНАТОВ

Для интерпретации изотопных данных, помимо получения детальных сведений о минеральном составе рудоносных отложений, необходимо выяснить закономерности распределения в них карбонатов различного химического состава.

Карбонатные минералы являются главными в породах месторождения. Как правило, они образуют комковатые и зернистые агрегаты, состоящие из мелких (10–50 мкм) зерен, или находятся

Таблица 1. Соотношение основных катионов в карбонатах месторождения Ушкатын-III

№ п/п	№ обр.	Минерал	Соотношение катионов, из расчета (Ca + Mg + Mn + Fe) = 1	n*
<i>Гематит-кальцитовые породы</i>				
1	Уш-3-31	Кальцит	Ca _{0.91-1.00} Mn _{0.00-0.09}	8
2	Уш-3-32	Кальцит	Ca _{0.69-0.97} Mn _{0.02-0.31} Mg _{0.00-0.05}	13
		Родохрозит	Ca _{0.37} Mn _{0.61} Mg _{0.02}	1
3	Уш-3-33	Кальцит	Ca _{0.64-0.85} Mn _{0.15-0.30} Fe _{0.00-0.05} Mg _{0.00-0.03}	7
		Родохрозит	Ca _{0.20-0.32} Mn _{0.68-0.74} Mg _{0.00-0.07}	5
4	Уш318-101	Кальцит	Ca _{0.76-0.97} Mn _{0.04-0.24} Fe _{0.00-0.03} Mg _{0.00-0.02}	9
<i>Гематитовые руды</i>				
5	Уш318-100	Кальцит	Ca _{0.79-0.92} Mn _{0.01-0.10} Fe _{0.03-0.19}	7
6	Уш318-136	Кальцит	Ca _{0.78-0.88} Mn _{0.02-0.04} Fe _{0.06-0.17} Mg _{0.00-0.03}	8
<i>Браунитовые руды</i>				
7	Уш-3-4	Кальцит	Ca _{0.78-0.88} Mn _{0.02-0.04} Fe _{0.06-0.17} Mg _{0.00-0.03}	15
		Доломит-кутнагорит	Ca _{0.46-0.53} Mn _{0.23-0.47} Mg _{0.05-0.31}	23
8	Уш-3-5	Кальцит	Ca _{0.85-1.00} Mn _{0.01-0.05}	14
		Доломит	Ca _{0.54} Mn _{0.05} Mg _{0.41}	1
9	Уш-3-6	Кальцит	Ca _{0.81-0.93} Mn _{0.07-0.19}	3
10	Уш-3-7	Кальцит	Ca _{0.82-0.98} Mn _{0.02-0.16} Mg _{0.00-0.11}	13
		Доломит	Ca _{0.50} Mn _{0.11-0.16} Mg _{0.34-0.39}	3
11	Уш-3-8	Кальцит	Ca _{0.71-0.95} Mn _{0.05-0.29}	37
		Родохрозит	Ca _{0.19-0.43} Mn _{0.54-0.78} Mg _{0.00-0.08}	21
12	Уш318-102	Кальцит	Ca _{0.76-0.96} Mn _{0.02-0.21} Fe _{0.00-0.05} Mg _{0.00-0.04}	8
13	Уш318-104	Кальцит	Ca _{0.74-0.95} Mn _{0.05-0.26} Fe _{0.00-0.06} Mg _{0.00-0.03}	13
		Родохрозит	Ca _{0.20-0.33} Mn _{0.62-0.78} Mg _{0.00-0.05}	5
14	Уш318-105	Кальцит	Ca _{0.63-0.99} Mn _{0.01-0.37} Mg _{0.00-0.05}	36
		Родохрозит	Ca _{0.11-0.21} Mn _{0.78-0.89} Mg _{0.00-0.03}	6
<i>Гаусманнитовые руды</i>				
15	Уш-3-9	Кальцит	Ca _{0.65-0.97} Mn _{0.03-0.35}	16
		Родохрозит	Ca _{0.13-0.33} Mn _{0.67-0.87}	9
16	Уш-3-26	Кальцит	Ca _{0.66-0.87} Mn _{0.13-0.34}	13
		Кутнагорит Родохрозит	Ca _{0.46} Mn _{0.54} Ca _{0.23-0.39} Mn _{0.61-0.77}	1 4
17	Уш-3-27	Кальцит	Ca _{0.59-0.73} Mn _{0.27-0.41}	12
		Родохрозит	Ca _{0.11-0.31} Mn _{0.69-0.89}	12
18	Уш-3-28	Кальцит	Ca _{0.66-0.74} Mn _{0.26-0.34}	4
		Родохрозит	Ca _{0.11-0.23} Mn _{0.77-0.89}	6
19	Уш-3-29	Кальцит-кутнагорит	Ca _{0.53-0.67} Mn _{0.33-0.47}	21
		Родохрозит	Ca _{0.10-0.37} Mn _{0.63-0.90}	20
20	Уш-3-30	Кальцит	Ca _{0.73-0.85} Mn _{0.15-0.27}	15
		Родохрозит	Ca _{0.11-0.26} Mn _{0.74-0.89}	19
21	R-Уш-3-0	Кальцит	Ca _{0.80-0.88} Mn _{0.12-0.20}	9
		Родохрозит	Ca _{0.18-0.23} Mn _{0.77-0.88}	10

Примечание. n* – количество определений методом микронзондового анализа, показывающее относительную распространенность карбонатов соответствующего состава. Для удобства сопоставления составов карбонатов химические элементы перечислены в единой последовательности.

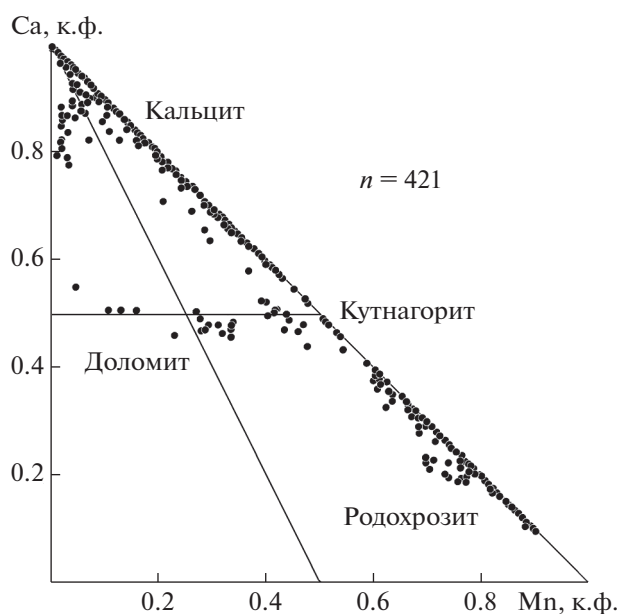


Рис. 4. Соотношение содержания Mn и Ca в карбонатах месторождения Ушкатын-III. Концентрации элементов даны в коэффициентах (к.ф.) на стандартную кристаллохимическую формулу $(Ca, Mg, Mn, Fe)CO_3$. n — количество определений.

в тесных сростаниях с другими минералами. Химический состав карбонатов (табл. 1) в большинстве определений соответствует изоморфному ряду кальцит $CaCO_3$ — родохрозит $MnCO_3$, значительно реже встречаются составы ряда кутнагорит $CaMn(CO_3)_2$ — доломит $CaMg(CO_3)_2$, а также кальциевые разновидности ряда кальцит $CaCO_3$ — сидерит $FeCO_3$ (рис. 4).

Темно-серые, светло-серые и красные известняки сложены кальцитом, концентрации основных элементов-примесей (Fe, Mn и Mg) в котором варьируют от уровня ниже предела обнаружения микрондовым методом до значений Mn — 0.06 к.ф. (к.ф. — коэффициент в кристаллохимической формуле), Mg — 0.01 к.ф. Причем количества химически чистого кальцита и содержащего марганец сопоставимы. В гематит-кальцитовых породах в составе карбоната практически всегда присутствует марганец от 0.02 до 0.31 к.ф., чаще всего — не более 0.05 к.ф. (рис. 5а). Содержания магния и железа в кальците здесь изменяются от 0.00 до 0.05 к.ф. каждого элемента. Намного реже в этих породах встречается обогащенный марганцем карбонат (0.61–0.74 к.ф. Mn) — кальциевый родохрозит. В кальците из железных руд всегда присутствует железо — от 0.03 до 0.19 к.ф., в среднем 0.11 к.ф., и марганец — 0.01–0.10 к.ф., в среднем 0.02 к.ф.

Химический состав карбонатов основной массы марганцевых руд характеризуются низкими концентрациями магния — 0.00–0.11 к.ф. (в сред-

нем 0.01 к.ф.), железа — 0.00–0.17 к.ф., (в среднем <0.01 к.ф.) и широким разбросом содержаний кальция и марганца — 0.10–0.99 к.ф. и 0.01–0.90 к.ф. соответственно.

В браунитовых рудах резко доминирует кальцит с относительно невысокими содержаниями марганца — от 0.01 до 0.25 к.ф. (чаще всего менее 0.05 к.ф.). Минералы такого состава представляют примерно 60% от общего числа проанализированных карбонатов (см. рис. 5б). Реже (около 10% проб) встречаются кальциты, обогащенные марганцем — 0.26–0.37 к.ф. Mn. В целом же для кальцитов из браунитовых руд реализуется правило: распространенность минерала обратно пропорциональна содержанию в нем марганца. В небольшом количестве в браунитовых рудах присутствуют родохрозит и карбонаты ряда доломит–кутнагорит. Доля каждого из этих минералов в общей массе карбонатов составляет около 15%. Содержание марганца в родохрозите колеблется от 0.54 до 0.89 к.ф., но чаще всего находится в интервале от 0.62 до 0.78 к.ф. Минералы ряда доломит–кутнагорит, как правило, представлены идиоморфными кристаллами зонального строения с тонким ритмичным чередованием зон, различающихся по концентрации марганца и магния. В пересчете на формулу $(Ca, Mn, Mg)(CO_3)$ соотношения катионов в них варьируют от $Ca_{0.46-0.53}Mn_{0.11}Mg_{0.39}$ до $Ca_{0.46-0.53}Mn_{0.47}Mg_{0.05}$. Наблюдается тенденция к обогащению магнием внешних зон кристаллов, но она проявлена не повсеместно.

Принципиально иное распределение карбонатов характерно для гаусманнитовых руд (см. рис. 5в). В них в сопоставимых количествах присутствуют марганцевый кальцит и родохрозит. Концентрации марганца в кальците обычно составляют от 0.05 до 0.45 к.ф., причем в этом диапазоне все значения встречаются примерно одинаково часто. Составы кальцита с Mn < 0.05 к.ф. и Mn > 0.45 к.ф. менее типичны для гаусманнитовых руд. Содержание марганца в родохрозите изменяется от 0.63 до 0.90 к.ф., но чаще всего находятся в интервале от 0.77 до 0.89 к.ф. В гаусманнитовых рудах присутствуют также карбонаты ряда кальцит–кутнагорит, состав которых изменяется в интервале от $Ca_{0.67}Mn_{0.33}$ до $Ca_{0.53}Mn_{0.47}$, причем крайние в этом ряду составы с собственно кутнагоритовыми пропорциями элементов Mn : Ca \approx 1 : 1 встречаются относительно редко.

Таким образом, при широких вариациях соотношений в карбонатах кальция и марганца в браунитовых рудах сосредоточены преимущественно кальцит, а в гаусманнитовых — марганцевый кальцит и родохрозит.

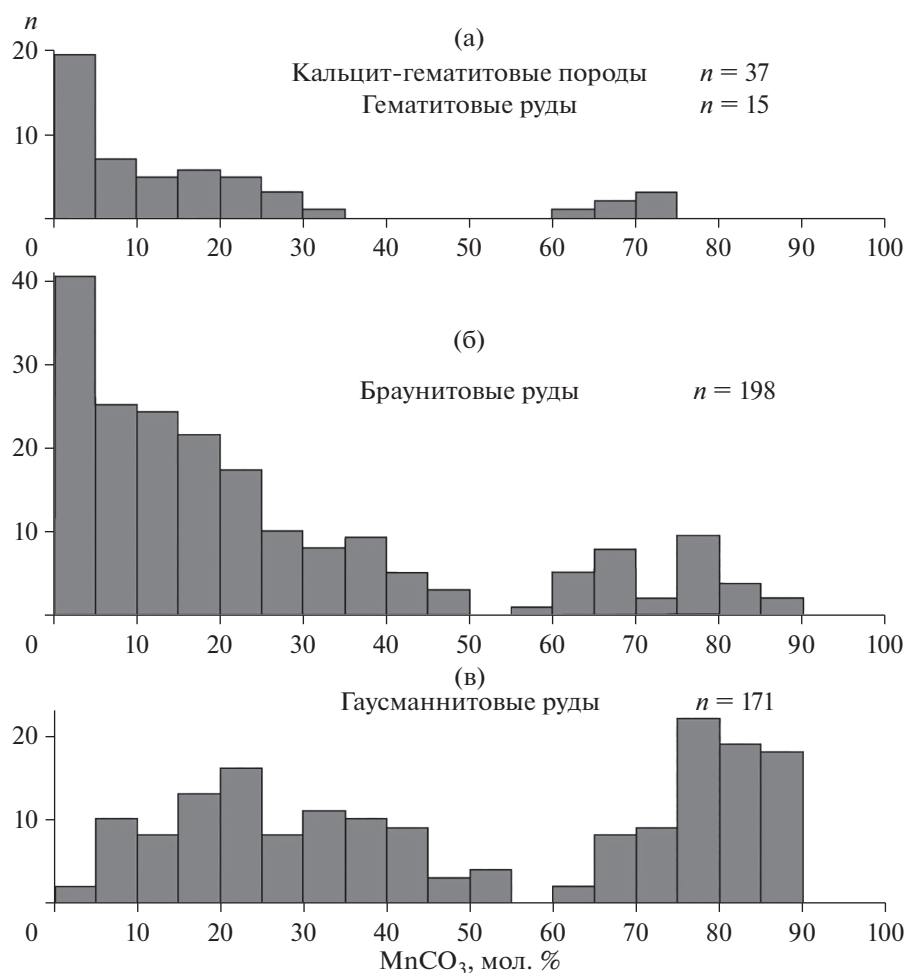


Рис. 5. Гистограммы распределения содержания марганца в карбонатах месторождения Ушкатын-III. *n* — количество определений.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗОТОПНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Материалы и методика исследования

Образцы для исследования были отобраны авторами в 2016 и 2017 гг. Опробование производилось по нижним горизонтам южной части карьера Ушкатын-III, максимально полно вскрывающим рудоносную пачку. Для изотопных анализов использовались образцы, представляющие основную массу пород и руд. Породы с видимой (в штуфах или шлифах) наложенной прожилковой минерализацией не анализировались. Кроме того, в работе использованы результаты более ранних определений изотопного состава углерода и кислорода карбонатов [Кулешов, 2013].

Все породы месторождения Ушкатын-III обладают микрозернистыми структурами, образованными тесными срастаниями различных минералов. Проанализировать изотопный состав углерода и кислорода отдельных минералов в данном

случае не представляется возможным. Поэтому нами определено соотношение изотопов углерода и кислорода в валовых пробах пород, сложенных несколькими минералами. Исследования выполнялись двумя различными способами. На первом этапе был изучен изотопный состав углерода и кислорода карбонатов ($\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$, PDB и $\delta^{18}\text{O}_{\text{карб}}$, SMOW) из представительных образцов марганцевых руд и вмещающих их известняков. На втором — изотопный состав кислорода типичных минеральных агрегатов каждой из пород месторождения ($\delta^{18}\text{O}_{\text{общ}}$, SMOW).

Изотопные измерения углерода и кислорода в карбонатах проводились в лаборатории геохимии изотопов и геохронологии Геологического института РАН (г. Москва), аналитики Б.Г. Покровский и О.Л. Петров. Для разложения проб карбонатов и стандартов (KH-2, C-O-1 и NBS-19) использовалась ортофосфорная кислота (H_3PO_4) при температуре 50°C. Определения изотопного состава углерода и кислорода проводились с по-

Таблица 2. Изотопный состав углерода ($\delta^{13}\text{C}$, PDB) и кислорода ($\delta^{18}\text{O}$, SMOW) карбонатов

№ п/п	№ обр.	Порода	Карбонаты	$\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$, ‰	$\delta^{18}\text{O}_{\text{карб}}$, ‰
1	81-88*	Темно-серый известняк	Кальцит	1.7	20.7
2	84-88*			1.6	19.9
3	85-88*			1.8	21.7
4	91-88*			2.0	20.6
5	96-88*			3.6	21.2
6	79-88*	Красный известняк	Кальцит	4.0	18.6
7	83-88*			0.4	19.5
8	90-88*			1.8	19.5
9	Уш-3-32	Гематит-кальцитовая	Кальцит ± родохрозит	1.1	21.7
10	Уш-3-33			-1.6	21.1
11	Уш-3-4	Браунитовые руды	Кальцит ± родохрозит	-5.5	18.7
12	Уш-3-5			2.4	19.8
13	Уш-3-6			2.5	20.3
14	Уш-3-7			0.7	19.6
15	Уш-3-8			-2.7	15.1
16	Уш-3-31			1.7	21.0
17	Уш-3-9	Гаусманнитовые руды	Кальцит, родохрозит	-11.0	18.0
18	Уш-3-25			-8.4	14.2
19	Уш-3-26			-8.5	16.1
20	Уш-3-27			-20.1	17.7
21	Уш-3-28			-12.3	12.8
22	Уш-3-29			-10.9	17.4
23	Уш-3-30			-15.0	15.1

Примечание. Звездочкой отмечены образцы, отобранные В.Н.Кулешовым [2013].

мощью комплекса аппаратуры корпорации Thermoelectron, включающего масс-спектрометр Delta V Advantage и установку Gas-Bench-II. Воспроизводимость определений $\delta^{18}\text{O}_{\text{карб}}$ и $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$ находится в пределах ± 0.2 и ± 0.1 ‰ соответственно.

Определение общего изотопного состава кислорода пород ($\delta^{18}\text{O}_{\text{общ}}$) выполнено в Институте минералогии ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН (г. Миасс), аналитик С.А. Садыков. Пробы отбирались алмазным буром с объема породы $2 \times 5 \times 1$ мм. Из образцов однородных по строению пород взяты по одной пробе, из образцов грубо-полосчатых гаусманнитовых руд – по несколько проб, характеризующих разные по минеральному составу агрегаты (слои). Разложение вещества проводилось методом высокотемпературной конверсии при температуре 1450°C , что позволяет анализировать изотопный состав кислорода всех минералов изученных пород, кроме кварца. Изотопный состав кислорода определялся на масс-спектрометре Delta^{Plus} Advantage производства фирмы Thermo Finnigan, сопряженном с элементным анализатором EA/ТС интерфейсом ConFlo III.

При проведении определения изотопных составов использовался стандарт NBS-18 по методике [Werner, Brand, 2001].

Результаты анализов представлены в табл. 2, 3. Усредненные данные сведены в табл. 4, 5.

Полученные результаты

Изотопный состав углерода. По изотопному составу углерода кальциты вмещающих пород близки к карбонатам “нормальных” морских осадков. Величина $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$ в темно-серых известняках варьирует от 1.6 до 3.6‰ (в среднем 2.1‰); в красных известняках – от 0.4 до 4.0‰, в среднем 2.1‰; в гематит-кальцитовых породах – от -1.6 до 1.1‰, в среднем -0.3‰. Полученные значения $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$ свидетельствуют о том, что главным источником углерода для кальцита перечисленных пород служил бикарбонат морской воды девонского палеобассейна.

Изотопный состав углерода карбонатов из браунитовых руд неоднороден. В большинстве

Таблица 3. Изотопный состав кислорода ($\delta^{18}\text{O}$, SMOW) пород месторождения Ушкатын-III

№ п/п	№ обр.	Порода	Главные минералы	$\delta^{18}\text{O}_{\text{общ}}$, ‰
1	Уш318-121	Темно-серый известняк	Кальцит, кварц	23.0
2	Уш318-123			17.6
3	Уш318-127			18.9
4	Уш318-133			19.6
5	Уш318-138			17.5
6	Уш318-142			19.4
7	Уш318-122	Светло-серый известняк	Кальцит ± кварц	17.5
8	Уш318-124			20.3
9	Уш318-130			20.4
10	Уш318-139			19.7
11	Уш318-125	Красный известняк	Кальцит ± кварц ± гематит	18.7
12	Уш318-131			16.5
13	Уш318-134			18.0
14	Уш318-135			17.7
15	Уш318-140			21.0
16	Уш318-143			12.9
17	Уш318-128	Гематит-кальцитовая	Кальцит, гематит ± кварц	17.6
18	Уш318-136	Гематитовая руда	Гематит ± кальцит ± кварц	1.7
19	Уш318-126	Браунитовая руда	Браунит, кальцит	18.0
20	Уш318-132			8.4
21	Уш318-137			16.1
22	Уш318-141			16.8
23	Уш318-144			14.8
24	Уш-3-27			Гаусманнитовая руда
25		Тефроит, фриделит, родохрозит, кальцит	4.4	
26		Кальцит, родохрозит	17.8	
27		Кальцит, родохрозит	11.2	
28		Гаусманнит ± тефроит, фриделит, родохрозит, кальцит	7.0	
29		Кальцит, родохрозит	10.6	
30		Тефроит, фриделит, родохрозит, кальцит	13.0	
31		Кальцит, родохрозит	15.2	
32		Гаусманнит ± тефроит, фриделит, родохрозит, кальцит	11.7	
33		Гаусманнит ± тефроит, фриделит, родохрозит, кальцит	6.7	

Таблица 3. Окончание

№ п/п	№ обр.	Порода	Главные минералы	$\delta^{18}\text{O}_{\text{общ}}$, ‰
34	Уш-3-29	Гаусманнитовая руда	Тефроит, фриделит, родохрозит, кальцит	12.3
35			Кальцит, родохрозит	21.7
36			Тефроит, фриделит, родохрозит, кальцит	14.7
37			Гаусманнит ± тефроит, фриделит, родохрозит, кальцит	14.1
38			Тефроит, фриделит, родохрозит, кальцит	21.1
39			Гаусманнит ± тефроит, фриделит, родохрозит, кальцит	19.2
40			Тефроит, фриделит, родохрозит, кальцит	16.6
41			Гаусманнит ± тефроит, фриделит, родохрозит, кальцит	17.9
42			Тефроит, фриделит, родохрозит, кальцит	17.2
43			Тефроит, фриделит, родохрозит, кальцит	19.0
44	Уш-3-30	Гаусманнитовая руда	Кальцит, родохрозит	17.5
45			Тефроит, фриделит, родохрозит, кальцит	4.6
46			Кальцит, родохрозит	14.1
47			Кальцит, родохрозит	17.7
48			Гаусманнит ± тефроит, фриделит, родохрозит, кальцит	12.3
49			Тефроит, фриделит, родохрозит, кальцит	12.9
50			Кальцит, родохрозит	14.8
51			Гаусманнит ± тефроит, фриделит, родохрозит, кальцит	3.2
52			Кальцит, родохрозит	9.6
53			Кальцит, родохрозит	5.2
54			Гаусманнит ± тефроит, фриделит, родохрозит, кальцит	11.3
55			Тефроит, фриделит, родохрозит, кальцит	10.6
56			Кальцит, родохрозит	17.3
57			Тефроит, фриделит, родохрозит, кальцит	4.7
58			Гаусманнит ± тефроит, фриделит, родохрозит, кальцит	9.5

Примечания. В образцах гаусманнитовых руд (№№ Уш-3-27, 29 и 30) изотопный состав кислорода определен в слоях разного минерального состава; очередность перечисления минеральных агрегатов согласуется с порядком расположения соответствующих слоев в образцах; расстояние между смежными слоями (местами отбора проб) составляет от 2 до 4 мм.

анализов полученные значения $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$ (от 0.7 до 2.5‰) сопоставимы с величинами, характерными для рудовмещающих известняков и “нормальных” морских осадков. Вместе с тем, в единичных образцах (Уш-3-4 и Уш-3-8) карбонат характеризуется более легким изотопным составом углерода: от –5.5 до –2.7‰. В этих случаях в образовании минералов, помимо бикарбоната морской воды, принимала участие также и обогащенная легким изотопом углерода ^{12}C углекислота, выделяющаяся при разложении захороненного в осадке органического вещества (ОВ). Следует отме-

тить, что именно в таких образцах кальцитовая матрица содержит включения кутнагорита и родохрозита.

По сравнению с карбонатами вмещающих пород и браунитовых руд, марганцевые кальциты и родохрозиты гаусманнитовых руд характеризуются более легким изотопным составом углерода. Величины $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$ в них варьируют в широком интервале: от –20.1 до –8.4‰, составляя в среднем –12.3‰. Такие цифры соответствуют аутигенным карбонатам, образованным за счет углекислоты, генерируемой при микробном окисле-

Таблица 4. Средний изотопный состав углерода ($\delta^{13}\text{C}$, PDB) и кислорода ($\delta^{18}\text{O}$, SMOW) в породах месторождения Ушкатын-III

Порода	Параметр		Значение, ‰					n
			x	σ	Me	min	max	
Темно-серый известняк	$\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}^*$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{общ}}$	19.3	2.0	19.1	17.5	23.0	6
		$\delta^{18}\text{O}_{\text{карб}}^*$	20.8	0.7	20.7	19.9	21.7	5
			2.1	0.8	1.8	1.6	3.6	5
Светло-серый известняк		$\delta^{18}\text{O}_{\text{общ}}$	19.5	1.3	20.0	17.5	20.4	4
Красный известняк	$\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}^*$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{общ}}$	17.5	2.7	17.8	13.0	21.0	6
		$\delta^{18}\text{O}_{\text{карб}}^*$	19.2	0.5		18.6	19.5	3
			2.1	1.8		0.4	4.0	3
Гематит-кальцитовая	$\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{общ}}$	17.6					1
		$\delta^{18}\text{O}_{\text{карб}}$	21.4			21.1	21.7	2
			-0.3			-1.6	1.1	2
Гематитовая руда		$\delta^{18}\text{O}_{\text{общ}}$	1.7					1
Браунитовая руда	$\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{общ}}$	14.8	3.8	16.2	8.4	18.0	5
		$\delta^{18}\text{O}_{\text{карб}}$	19.1	2.1	19.7	15.1	21.0	6
			-0.2	3.3	1.2	-5.5	2.5	6
Гаусманнитовая руда	$\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{общ}}$	12.7	5.1	12.9	3.2	21.7	35
		$\delta^{18}\text{O}_{\text{карб}}$	15.9	2.0	16.1	12.8	18.0	7
			-12.3	4.1	-11.0	-20.1	-8.4	7

Примечание. $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$ – изотопный состав углерода слагающих породу карбонатов, $\delta^{18}\text{O}_{\text{общ}}$ и $\delta^{18}\text{O}_{\text{карб}}$ – изотопный состав кислорода пород в целом и слагающих их карбонатов, соответственно. Звездочкой отмечены данные из работы [Кулешов, 2013]. Статистические характеристики: x – среднее арифметическое, σ – стандартное отклонение, Me – медиана, min – минимальное значение, max – максимальное значение, n – число анализов.

нии ОВ в толще осадка на стадии диагенеза или позднее, в процессе катагенеза осадочной породы [Леин, 2004; Кулешов, 2013; Noefs, 2018]. Примеры карбонатов подобного происхождения многочисленны. В частности, к ним относятся карбонаты марганцевых руд многих осадочных и гидротермально-осадочных месторождений (рис. 6).

Таким образом, изотопные данные фиксируют как минимум два независимых источника углекислоты, необходимой для образования карбонатов. Во-первых, это обогащенный тяжелым изотопом ^{13}C бикарбонат морской воды, который попадал в осадок в составе биогенного (карбонатные раковины бентосных организмов или планктона) кальцита еще на стадии седиментации. Во-вторых, это углекислота, образующаяся на постседиментационных стадиях при микробной деструкции захороненного в осадке ОВ, поставляющего преимущественно легкий изотоп ^{12}C . Изменения в соотношении количества седиментогенного кальцита и захороненного в осадках

ОВ обеспечивали наблюдаемый разброс значений $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$. Причем, вариации $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$ закономерно согласуются с изменениями пропорций кальция и марганца в химическом составе минералов. Так, характеризующиеся минимальными концентрациями элементов-примесей кальциты рудовмещающих известняков и гематит-кальцитовых пород образовались полностью за счет бикарбоната морской воды. В составе браунитовых руд преобладают кальциты с переменными, но преимущественно низкими содержаниями марганца; значительно реже встречаются кутнагорит и родохрозит. В карбонатах этих руд, помимо доминирующего изотопно-тяжелого углерода бикарбоната, диагностируется также и присутствие изотопно-легкого углерода ОВ. В гаусманнитовых рудах, где главными минералами являются марганцевый кальцит и родохрозит, общий состав углерода карбонатов заметно обогащается легкими “биогенным” изотопом ^{12}C . Из всего перечисленного следует, что в отличие от основной

Таблица 5. Средний изотопный состав кислорода ($\delta^{18}\text{O}_{\text{общ}}$, SMOW) различных минеральных агрегатов гаусманитовых руд

№ обр.	Минеральный агрегат	$\delta^{18}\text{O}_{\text{общ}}$, ‰					n
		x	σ	Me	min	max	
Уш-3-27	Гаусманнит ± тефроит, фриделит, родохрозит, кальцит	8.5	2.3	7.7	6.7	11.7	4
	Тефроит, фриделит, родохрозит, кальцит	8.7	6.1		4.4	13.0	2
	Кальцит, родохрозит	13.7	3.4	13.2	10.6	17.8	4
	Для образца в целом	10.6	4.1	10.9	4.4	17.8	10
Уш-3-29	Гаусманнит ± тефроит, фриделит, родохрозит, кальцит	17.1	2.6	17.9	14.1	19.2	3
	Тефроит, фриделит, родохрозит, кальцит	16.8	3.1	16.9	12.3	21.1	6
	Кальцит, родохрозит	21.7					1
	Для образца в целом	17.4	3.0	17.6	12.3	21.7	10
Уш-3-30	Гаусманнит ± тефроит, фриделит, родохрозит, кальцит	9.1	4.1	10.4	3.2	12.9	4
	Тефроит, фриделит, родохрозит, кальцит	8.2	4.2	7.7	4.6	12.9	4
	Кальцит, родохрозит	13.8	4.7	14.8	5.2	17.7	7
	Для образца в целом	11.0	4.9	11.3	3.2	17.7	15

Примечание. Статистические характеристики: x – среднее арифметическое, σ – стандартное отклонение, Me – медиана, min – минимальное значение, max – максимальное значение, n – число анализов.

массы кальцита, кристаллизация карбонатов марганца (прежде всего, родохрозита) осуществлялась при явном участии углекислоты окисленного ОВ. Такие условия образования в целом характерны для карбонатов марганца в осадочных породах [Gutzmer, Veukes, 1988; Okita et al., 1988; Polgari, 1993; Calvert, Pedersen, 1996; Huckriede, Meischner, 1996; Neumann et al., 2002; Munteanu et al., 2004; Кулешов, 2013; Johnson et al., 2016].

Изотопный состав кислорода. В сероцветных известняках рудоносной пачки изотопный состав кислорода валовой пробы ($\delta^{18}\text{O}_{\text{общ}}$) для темно-серых известняков изменяется от 17.5 до 23.0‰ (в среднем 19.3‰), а для светло-серых известняков – от 17.5 до 20.4‰ (в среднем 19.5‰). Эти цифры закономерно близки к значениям $\delta^{18}\text{O}_{\text{карб}}$ для породообразующего кальцита сероцветных известняков – от 19.5 до 21.7‰ (в среднем 20.8‰) (см. табл. 4, рис. 7). Полученные значения находятся ниже уровня величины $\delta^{18}\text{O}$ в “нормальных” седиментогенных и диагенетических карбонатах (~28–31‰), но вполне характерны для карбонатов осадочных пород, образовавшихся в опресненных морских бассейнах, при повышенных температурах или преобразованных в условиях от катагенеза до низкоградного метаморфизма. На изученном месторождении, по-видимому, реализован последний вариант. Если предположить, что изотопная система была закрытой, а изотопный состав кислорода поровых

вод был близок к изотопному составу кислорода морской воды ($\delta^{18}\text{O} \approx 0$), то температура преобразования карбонатов в известняках месторождения Ушкатын-III должна составлять около 80°C [Friedman, O’Neil, 1977]. Но если поровые растворы характеризовались более высокими величинами $\delta^{18}\text{O}$, тогда эта температура должна быть выше.

Значения $\delta^{18}\text{O}$ в красноцветных породах, непосредственно вмещающих марганцевые руды следующие: в красных известняках $\delta^{18}\text{O}_{\text{общ}}$ – от 12.9 до 21.0‰ (в среднем 17.5‰), а $\delta^{18}\text{O}_{\text{карб}}$ – от 18.6 до 19.5‰ (в среднем 19.2‰); в гематит-кальцитовых породах $\delta^{18}\text{O}_{\text{общ}}$ – 17.6‰, а $\delta^{18}\text{O}_{\text{карб}}$ варьирует от 21.1 до 21.7‰ (в среднем 21.4‰). По значениям $\delta^{18}\text{O}_{\text{карб}}$ красноцветные породы сопоставимы с темно-серыми известняками, но отличаются от них более легким изотопным составом кислорода пород в целом ($\delta^{18}\text{O}_{\text{общ}}$).

Образец железной руды, почти нацело сложенный гематитом, выделяется экстремально легким для изученного месторождения изотопным составом кислорода; $\delta^{18}\text{O}_{\text{общ}}$ – 1.72‰.

В браунитовых рудах величины $\delta^{18}\text{O}_{\text{карб}}$ (от 15.1 до 21.0‰, в среднем 19.1‰) обычно близки значениям $\delta^{18}\text{O}_{\text{карб}}$ вмещающих пород. Вместе с тем, общий изотопный состав кислорода $\delta^{18}\text{O}_{\text{общ}}$ в браунитовых рудах (от 8.7 до 18.0‰, в среднем 14.8‰) значительно легче, чем изотопный состав

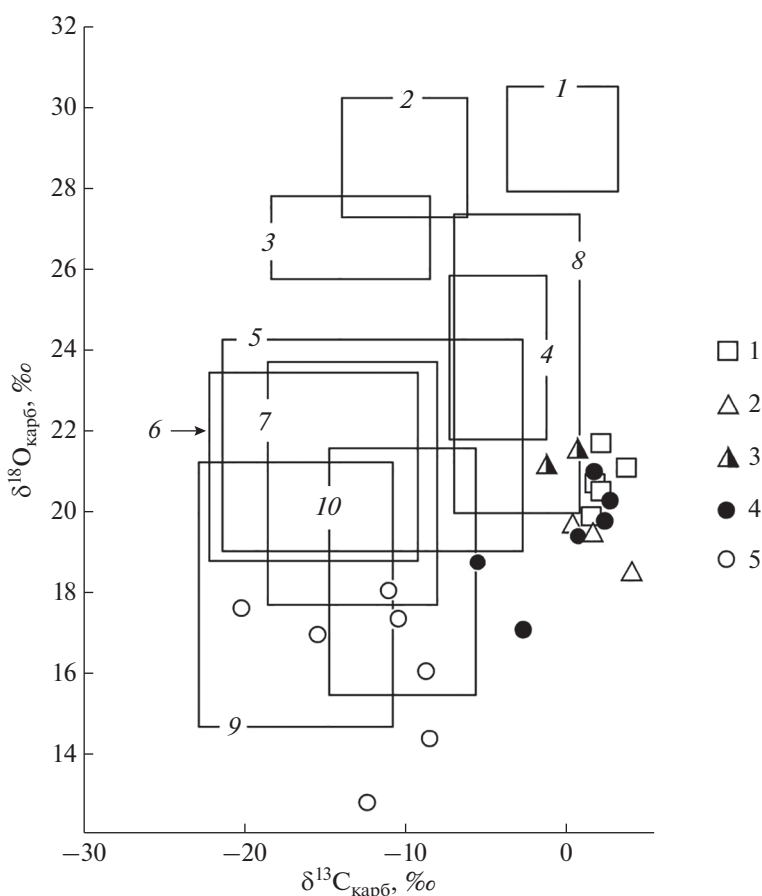


Рис. 6. Соотношение изотопного состава углерода и кислорода в карбонатах марганцевых месторождений. 1–5 – породы месторождения Ушкатын-III: 1 – темно-серые известняки, 2 – красные известняки, 3 – гематит-кальцитовые породы, 4 – браунитовые руды, 5 – гаусманнитовые руды. 1–3 – данные [Кулешов, 2013], 4, 5 – наши данные.

Прямоугольниками отмечены поля изотопного состава карбонатов: 1 – “нормальных” осадочных пород; 2–10 – марганцевых пород и руд месторождений и рудопоявлений: 2 – Никопольского, Украина; 3 – Моланго, Мексика; 4 – района Пенганга, Индия; 5 – Усинского, Кузнецкий Алатау, Россия; 6 – Таожианг, Китай; 7 – Парнокского, Полярный Урал, Россия; 8 – Каро-Силвовахинской площади Пай-Хоя, Россия; 9 – Кызыл-Таш, Биккуловского, Кусимовского, Южный Урал, Россия; 10 – Восточных Карпат, Румыния. Источники информации: 1, 2, 5 – [Кулешов, 2013], 3 – [Okita et al., 1988]; 4 – [Gutzmer, Veukes, 1998]; 6 – [Delian et al., 1992]; 7 – [Брусницын и др., 2014]; 8 – [Старикова, Кулешов, 2016]; 9 – [Кулешов, Брусницын, 2005; Брусницын и др., 2009]; 10 – [Munteanu et al., 2004].

кислорода в карбонатах. В гаусманнитовых рудах также установлено заметное различие в средних величинах $\delta^{18}\text{O}_{\text{карб}}$ и $\delta^{18}\text{O}_{\text{общ}}$. Кроме того, по сравнению с браунитовыми рудами, средние изотопные составы кислорода, как карбонатов, так и пород в целом, в них заметно обогащены легким изотопом ^{16}O . В гаусманнитовых рудах величина $\delta^{18}\text{O}_{\text{карб}}$ варьирует от 12.8 до 18.0‰ (в среднем 15.9‰), а величина $\delta^{18}\text{O}_{\text{общ}}$ – от 3.19 до 21.74‰ (в среднем 12.7‰).

Таким образом, карбонаты темно-серых и красных известняков, а также гематит-кальцитовых пород и браунитовых руд имеют близкий изотопный состав кислорода. Значения $\delta^{18}\text{O}_{\text{карб}}$ в этих породах сопоставимы со значениями $\delta^{18}\text{O}_{\text{карб}}$ слабо метаморфизованных известняков многих

других регионов [Кулешов, 2001]. В то же время карбонаты гаусманнитовых руд отличаются от карбонатов известняков и браунитовых руд более легким изотопным составом кислорода. Возможные причины этого мы обсудим в следующем разделе.

По сравнению с изотопным составом карбонатов, общий изотопный состав кислорода всех пород изученного месторождения отличается более низкими значениями $\delta^{18}\text{O}$. Причем разница между средними значениями $\delta^{18}\text{O}_{\text{карб}}$ и $\delta^{18}\text{O}_{\text{общ}}$ возрастает при переходе от серых (1.5‰) и красных известняков (1.7‰), к гематит-кальцитовым породам (3.8‰) и рудам – браунитовым (4.3‰) и гаусманнитовым (3.2‰). Следовательно, карбонаты обладают более тяжелым изотопным составом

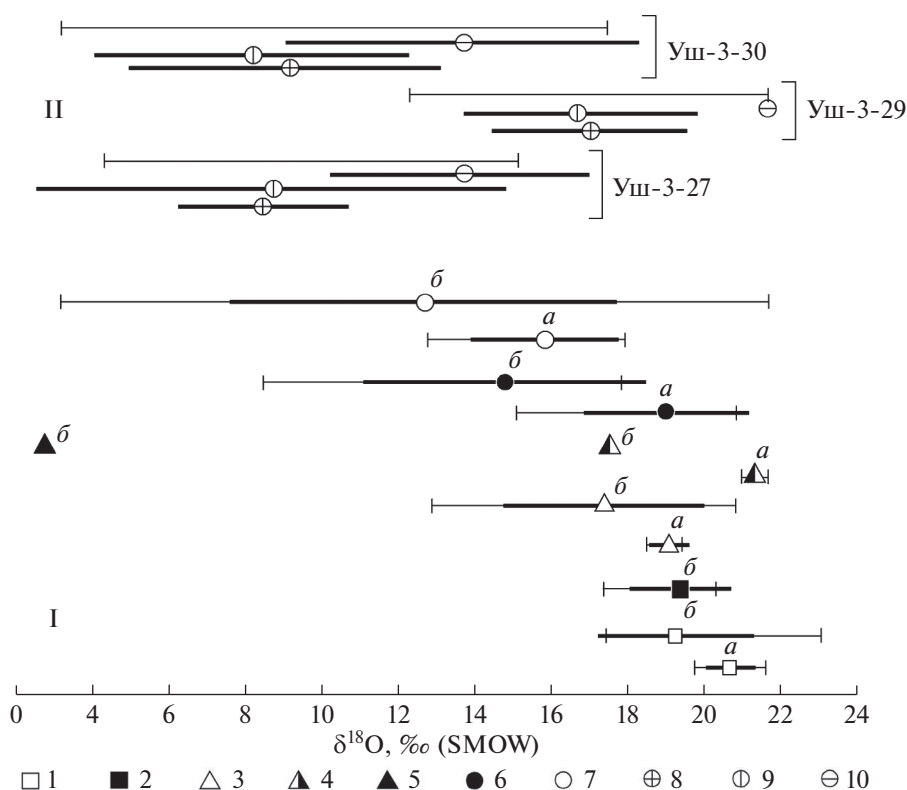


Рис. 7. Изотопный состав кислорода: I – данные для всех пород, II – для гаусманнитовых руд. 1–7 – породы: 1–3 – известняки (1 – темно-серые, 2 – серые, 3 – красные), 4 – гематит-кальцитовые породы, 5–7 – руды (5 – гематитовые, 6 – браунитовые, 7 – гаусманнитовые); 8–10 – агрегаты гаусманнитовых руд, сложенные преимущественно: 8 – гаусманнитом, 9 – тефроитом, фриделитом, родохрозитом и кальцитом, 10 – кальцитом и родохрозитом. На рис. I буквами “a, б” отмечены данные для кислорода карбонатов ($\delta^{18}\text{O}_{\text{карб}}$) и пород в целом ($\delta^{18}\text{O}_{\text{общ}}$) соответственно. Значками показаны средние значения (\bar{x}), жирными линиями – интервалы $\bar{x} \pm \sigma$, тонкими линиями с горизонтальными штрихами – полный диапазон разброса значений.

вом кислорода, по сравнению с другими минералами изученных пород, и, прежде всего, гематитом, браунитом и гаусманнитом.

Обращают на себя внимание высокие дисперсии величин как $\delta^{18}\text{O}_{\text{карб}}$, так и $\delta^{18}\text{O}_{\text{общ}}$, достигающие максимальных значений в гаусманнитовых рудах. В отличие от других пород месторождения, данные руды часто характеризуются отчетливой неоднородностью строения и состава. Это дает возможность определить изотопный состав кислорода различных по минеральному составу агрегатах, которые слагают смежные слои, разделенные интервалами 2–4 мм. Анализировались участки, сложенные преимущественно гаусманнитом, карбонатами (кальцитом и родохрозитом), а также карбонатами и силикатами (родохрозитом, кальцитом, тефроитом, фриделитом и др.). Как и ожидалось, различные минеральные агрегаты обладают разным изотопным составом кислорода: разброс значений $\delta^{18}\text{O}_{\text{общ}}$ в пределах одного образца достигает от 3.2 до 17.7‰. При этом изотопный состав кислорода породы может резко изменяться на расстоянии в первые милли-

метры. Но, особенно интересным оказалось то, что даже близкие по набору минералов агрегаты могут заметно различаться по изотопному составу кислорода. Например, в слойках, сложенных, главным образом, гаусманнитом, значения $\delta^{18}\text{O}_{\text{общ}}$ изменяются от 3.2 до 12.3‰, а в слойках, сложенных карбонатами и силикатами – от 4.4 до 13.0‰. Во всех образцах агрегаты карбонатов имеют более тяжелый изотопный состав кислорода по сравнению с гаусманнитовыми или карбонатно-силикатными агрегатами.

ГЕНЕТИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ

Согласно существующим представлениям, железные и марганцевые руды месторождения Ушкатын-III так же, как и других объектов Ата-суйского рудного района, представляя собой субметаморфизованные металлоносные отложения, источником рудного вещества которых служили субмаринные гидротермальные растворы [Каюпова, 1974; Рожнов, 1967, 1982; Рожнов и

др., 1976; Варенцов и др., 1993]. В пользу этого свидетельствуют следующие данные.

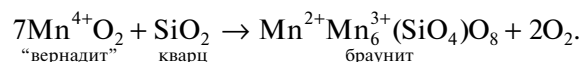
Месторождение расположено в краевой части крупной рифтогенной структуры, в пределах которой оно локализовано в линейном прогибе второго порядка, ограниченном серией разломов глубинного заложения. Руды приурочены к узкому стратиграфическому интервалу непрерывной осадочной толщи. Продуктивная пачка представлена ритмичным чередованием пластов железных и марганцевых руд с известняками. Рудные залежи имеют крупные размеры, но при этом в толще вмещающих отложений отсутствуют признаки резких изменений палеогеографических условий осадконакопления. Периодическое образование больших объемов металлоносных отложений на фоне нормально протекающего осадочного процесса, скорее всего, было связано с поступлением гидротермальных растворов, просачивающихся на морское дно по зонам глубинных 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. На гидротермально-осадочное происхождение месторождения также указывают: приуроченность рудоносных отложений к зоне конседиментационного разлома, регулярное повторение в разрезе ассоциации заметно дифференцированных железо- и марганценосных отложений, что типично для объектов подобного генезиса. Кроме того, гидротермальный источник вещества подтверждается ассоциацией железомарганцевого, барит-свинцового и свинцовоцинкового оруденения, проявленной как в масштабах одного месторождения (Ушкатын-III), так и региона в целом.

Проведенные нами исследования позволяют оценить условия накопления и постседиментационных преобразований железо- и марганецсодержащих отложений.

Преимущественное концентрирование железа и марганца в составе гематита, браунита и гаусманнита указывает на оксидную форму накопления металлов в исходных осадках, как это чаще всего имеет место в современном океане. На постседиментационных стадиях происходит уплотнение и дегидратация рудоносных отложений, а также восстановление марганца и связанные с этим преобразования минерального состава пород. В результате первичные гидроксиды Fe^{3+} , Mn^{3+} и Mn^{4+} (гётит, вернадит, тодорокит, бернесит и др.) трансформируются в гематит, минералы Mn^{3+} и Mn^{2+} (браунит, гаусманнит, тефроит, родонит, родохрозит и др.). Все эти процессы хорошо изучены в минералогическом, физико-химическом и биохимическом отношениях [Huebner, 1967; Рой, 1986; Robie et al., 1995; Abs-Wurm-

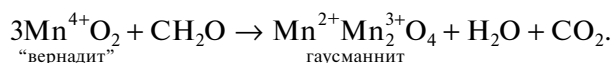
bach, Peters, 1999; Maynard, 2003; Konhauser, 2007; Брусницын, 2007, 2013; Johnson et al., 2016]. Исследования показали, что минеральный состав марганцевых пород (руд) во многом контролируется окислительно-восстановительной обстановкой литогенеза, которая в свою очередь зависит от содержания в исходных осадках реакционноспособного углеродистого ОВ.

В окислительных условиях оксиды Mn^{4+} и Mn^{3+} замещаются браунитом. Схематически это можно представить в виде реакции:

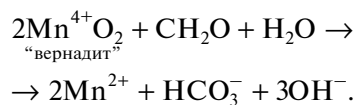


Минералогические наблюдения, экспериментальные данные и термодинамические расчеты показывают [Robie et al., 1995; Брусницын, 2007], что протекание данной реакции не требует высоких температур и давлений, и может осуществляться уже на ранних стадиях литогенеза за счет диффузии кислорода во вмещающие породы. При отсутствии в окружающей среде восстановителей, браунит стабилен в очень широком диапазоне *PT*-условий. Поэтому браунит является одним из наиболее распространенных компонентов оксидно-силикатных марганцевых руд, в которых он ассоциирует с кварцем, кальцитом, родонитом и другими минералами.

В восстановительной субанаэробной обстановке, создаваемой за счет микробной деструкции ОВ, исходные осадочные оксиды Mn^{4+} и Mn^{3+} замещаются не браунитом, а гаусманнитом, карбонатами и силикатами Mn^{2+} . Эти процессы начинаются уже на стадии диагенеза. Их протекание контролируется соотношениями в металлоносных отложениях седиментогенных оксидов марганца и ОВ. При высоких (относительно ОВ) содержаниях исходных оксидов, они трансформируются в гаусманнит, согласно упрощенной схеме:



При относительно низких содержаниях оксидов Mn^{4+} и Mn^{3+} , происходит полное восстановление марганца до Mn^{2+} и перевод его в раствор:

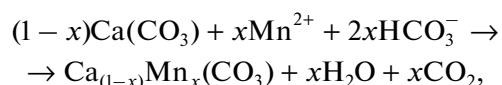


При достижении произведения растворимости, ионы Mn^{2+} и HCO_3^- взаимодействуют с образованием родохозита:



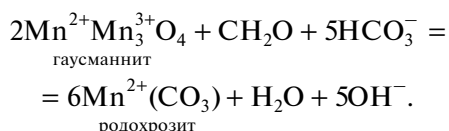
В присутствии кальцита в породах кристаллизуются Ca–Mn карбонаты, состав которых контро-

лируется концентрациями марганца в поровом растворе:



где $x = 0-1$.

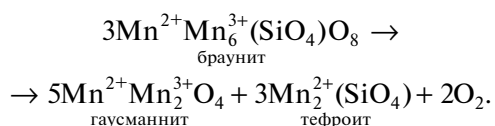
Родохрозит может образовываться также путем замещения гаусманнита:



Согласно последним двум уравнениям, если углекислота имеет биогенное происхождение, то обогащенный легким изотопом ^{12}C углерод обязательно войдет в состав марганцевых карбонатов.

Двухвалентный марганец участвовал также и в кристаллизации многочисленных силикатов. На ранних стадиях литогенеза появляются гидратированные минералы — неотокит, кариопилит, фриделит, парсеттенсит и другие. При возрастании температур к ним добавляются безводные фазы, среди которых особого внимания заслуживает тефроит как индикатор восстановительных условий минералообразования [Huebner, 1967; Брусницын, 2007]. Анализ большого массива минералогических данных показывает, что образование таких минералов, как тефроит, родонит, марганцевые гранаты, пироксены, амфиболы и многих других не требует чрезмерно высоких температур. Перечисленные выше и многие другие силикаты марганца устойчивы уже при *PT*-параметрах пренит-пумпеллиитовой фации метаморфизма [Брусницын, 2013].

Таким образом, браунитовые и гаусманнитовые (с родохрозитом и тефроитом) руды являются фаціальными разновидностями метаморфизованных марганценосных отложений, преобразованных в окислительных и восстановительных условиях соответственно. Переход между ними определяется реакцией:



Расход кислорода на окисление ОВ смещает равновесие вправо и способствует замещению браунита на гаусманнит и тефроит. Обратный процесс в обстановках, изолированных от атмосферного кислорода, практически нереален.

Полученные в рамках настоящего исследования минералогические и изотопные данные хорошо согласуются с рассмотренными выше закономерностями.

Температуры и давление регионального метаморфизма были одинаковы для всех пород рудонной пачки месторождения Ушкатын-III. Поэтому наблюдаемое разнообразие пород обусловлено, прежде всего, неодинаковым составом исходных отложений. Браунитовые руды — это литифицированные илы, которые изначально были сложены оксидами марганца и карбонатным материалом “фонового” осадков, с незначительной примесью кремнистого и алюмосиликатного вещества. За редким исключением, в браунитовых рудах нет признаков бывшего присутствия ОВ. Лишь в некоторых образцах в составе углерода карбонатов установлено повышенное содержание легкого изотопа ^{12}C , указывающего на участие ОВ в образовании минералов. В отличие от протолита браунитовых руд, субстрат для формирования гаусманнитовых руд, помимо оксидов марганца, “фонового” карбонатного и кремнистого материала, содержал также заметное количество ОВ. Об этом свидетельствуют: присутствие в гаусманнитовых рудах в качестве главных минералов родохрозита, тефроита и других силикатов Mn^{2+} ; наблюдаемые иногда признаки замещения гаусманнита родохрозитом, а браунита — гаусманнитом и тефроитом; высокая доля в составе углерода карбонатов легкого изотопа ^{12}C — в данном случае главного маркера присутствия органического вещества в исходных осадках.

Таким образом, причины, обусловившие различия между двумя типами марганцевых руд, проявлены вполне отчетливо. Главный вопрос заключается в том, почему в составе единой рудонной пачки часть марганценосных отложений содержала ОВ, а другая нет.

Геологические данные показывают, что в пределах месторождения браунитовые и гаусманнитовые руды развиты в сопоставимых количествах. Каждый из этих типов руд нацело слагает отдельные рудные пласты. Но иногда браунитовые и гаусманнитовые руды участвуют в строении одного и того же пласта. В этом случае каждая из них формирует самостоятельные крупные фрагменты пласта, которые быстро сменяют друг друга в латеральных направлениях и/или в разрезе. Границы между браунитовыми и гаусманнитовыми рудами достаточно резкие; мощность переходной зоны составляет не более первых сантиметров. Частого переслаивания разных по составу руд в пределах единого пласта не наблюдалось. Каких-либо других закономерностей нами не установлено. Предыдущими исследователями, опирающимися на данные геолого-разведочных работ, отмечались элементы фаціальной 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].

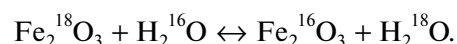
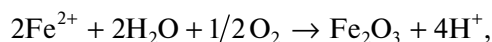
Имеющиеся факты позволяют предложить три объяснения различного содержания ОВ в металлоносных осадках, трансформировавшихся в руды. Во-первых, можно допустить случайное распределение “фонового” углеродистого вещества в области седиментации, когда в зависимости от сложного соотношения палеогеографических факторов оно накапливалось или, наоборот, рассеивалось в тех или иных участках, закономерно сочетающихся в пространстве и времени. Но, в таком варианте горизонты, обогащенные ОВ, эпизодически должны встречаться в разных частях рудоносной пачки, причем как во вмещающих породах, так и в пределах рудных пластов. Однако, в действительности этого не наблюдается. Основная масса “фоновых” карбонатных отложений не содержит повышенных концентраций ОВ или следов его присутствия в прошлом. Следы ОВ установлены только в рудных пластах, и только в одном типе марганцевых руд. Из этого следует вторая гипотеза – накопление ОВ было связано с процессом рудоотложения. Биогенное вещество могло концентрироваться в зонах просачивания на морское дно гидротермальных растворов. В настоящее время доказано, что вблизи подводных гидротермальных источников геохимическая обстановка 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]. В свете этих данных гаусманнитовые руды следует рассматривать как проксимальные, близкие к зонам разгрузки фации марганценосных отложений, а браунитовые – как дистальные, сформированные на удалении от гидротермальных источников. Наконец, в-третьих, возможно, что гидротермальная деятельность способствовала развитию не только бентоса, но и планктона в придонной толще воды. Реликты планктона разносились течениями и аккумуляровались в геоморфологических ловушках на небольшом расстоянии от гидротерм. В таком варианте гидротермальные и биогенные процессы парагенетически связаны, но накопление углеродистого ОВ в осадках происходит случайным образом на некотором удалении от рудоносных источников. Наиболее благоприятные условия для накопления ОВ существовали на приподнятых участках морского дна, расположенных ближе к береговой линии. В глубоководных зонах палеобассейна ОВ должно было полностью окисляться в толще воды, не достигая дна. По нашему мнению, наиболее вероятны второй и третий сценарии, а также их сочетание.

Интересные данные получены по изотопному составу кислорода. Кислород поступал в рудоносные отложения в составе карбонатного, кремнистого и алюмосиликатного вещества “фоновых”

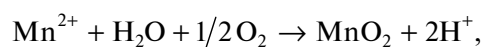
осадков; оксидов железа и марганца; захороненной морской воды. Каждый из этих источников характеризуется своим специфическим изотопным составом кислорода. Поэтому рудоносные отложения в изотопном отношении заведомо гетерогенны. Кроме того, соотношения изотопов $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ в породе могли изменяться в процессе захоронения и метаморфизма отложений в результате обменных реакций между минералами и поровыми растворами. Чем выше температура и чем вариативней состав водной среды, тем сильнее нарушаются исходные изотопные характеристики пород. Рассмотрим эти вопросы детальнее.

Значения $\delta^{18}\text{O}_{\text{карб}}$ в морских седиментогенных карбонатах составляют 28–30‰. В ходе постседиментационных процессов карбонаты, как правило, обогащаются легкими изотопами кислорода. Итоговая величина $\delta^{18}\text{O}_{\text{карб}}$ чаще всего находится в интервале от 18 до 26‰ [Кулешов, 2001; Hoefs, 2018].

Изотопный состав кислорода у осадочных оксидов железа и марганца значительно легче, чем у карбонатов. Экспериментальные исследования в условиях низких температур показали, что образующиеся при абиогенном и/или биогенном окислении железа гётит или гематит находятся в изотопном равновесии с водой и имеют с ней одинаковый изотопный состав кислорода [Wao, Koch, 1999; Galili et al., 2019]. Это достигается благодаря одновременному протеканию реакций окисления Fe^{2+} и реакций изотопного обмена кислорода между оксидами Fe^{3+} и водой:



Прилагая эти результаты к морским седиментогенным оксидам железа, получаем для фанерозойских отложений $\delta^{18}\text{O}_{\text{оксидов}} \approx 0\text{‰}$ SMOW. Для марганца ситуация иная. При окислении растворенного в воде марганца согласно схематичной реакции



новообразованные оксиды примерно в равной пропорции заимствуют кислород из молекул воды и свободный кислород, растворенный в воде [Mandernack et al., 1995; Sutherland et al., 2018]. Тогда, принимая для кислорода морской воды $\delta^{18}\text{O} = 0\text{‰}$, а для растворенного в воде атмосферного кислорода $\delta^{18}\text{O} = 23\text{‰}$ [Hoefs, 2018], для оксидов марганца получаем равновесное с морской водой значение $\delta^{18}\text{O} = 11.5\text{‰}$.

Постседиментационные изменения изотопного состава кислорода для оксидов железа и марганца изучены недостаточно полно. Но, исходя из общих закономерностей и принимая во внима-

ние тот факт, что метаморфогенные флюиды по сравнению с морской водой характеризуются более легким изотопным составом кислорода [Hoefs, 2018], следует ожидать, что изотопный состав кислорода метаморфогенных оксидов станет немного легче, чем был в минералах исходных осадков.

Во многих осадочных породах заметный вклад в общую величину $\delta^{18}\text{O}$ вносит кислород оксидов кремния. Величина $\delta^{18}\text{O}$ в обломочном кварце, поступившем в осадок из кислых магматических пород, равна примерно 10‰, в образующемся в условиях низких температур аутигенном кварце – примерно до 29‰, а в биогенном кремнеземе радиолярий и диатомей – достигает 44‰ [Shemesh et al., 1992; Kelly et al., 2007; Hoefs, 2018]. При увеличении температуры кислород кварца обычно обогащается легким изотопом ^{16}O . Из этого следует, что в металлоносных отложениях с высоким содержанием оксидов марганца присутствие обломочного кварца будет слабо влиять на общий изотопный состав пород в целом. Вместе с тем, присутствие в этих отложениях аутигенных и, особенно, биогенных оксидов кремния (участвующих в образовании кварца или силикатов) должно сместить величину $\delta^{18}\text{O}_{\text{общ}}$ в сторону более высоких значений по сравнению с исходными оксидами марганца. Однако это смещение будет более или менее заметным только в кремнистых породах. В карбонатных отложениях аналогичный сдвиг будет камуфлироваться относительно высокими значениями $\delta^{18}\text{O}$ породообразующего кальцита. По указанным причинам, а также вследствие низкого содержания кремнезема в изученных нами породах (в среднем 12.9 мас. % SiO_2), влияние оксидов кремния на общий баланс изотопов $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ можно не учитывать; одновременно можно пренебречь и присутствием в породах алюмосиликатного материала (среднее содержание Al_2O_3 составляет 1.9 мас. %).

Таким образом, главные особенности изотопного состава кислорода в металлоносных отложениях оксидно-карбонатного состава контролируются содержанием и интенсивностью преобразования седиментогенных карбонатов, обогащенных тяжелым изотопом ^{18}O , а также оксидов железа и марганца, обогащенных легким изотопом ^{16}O . Этот вывод хорошо согласуется с результатами изучения месторождения Ушкатын-III. Наиболее высокие и близкие друг к другу значения одновременно и $\delta^{18}\text{O}_{\text{общ}}$, и $\delta^{18}\text{O}_{\text{карб}}$ здесь установлены в темно-серых “фоновых” известняках, почти нацело сложенных кальцитом. Минимальные значения $\delta^{18}\text{O}_{\text{общ}}$ установлены в гематитовых скоплениях железных руд, представляющих собой наименее измененные отложения, наследующие изотопный состав кислорода ис-

ходных седиментогенных оксидов железа. Присутствие гематита в красных известняках, гематит-кальцитовых породах, а также некоторых образцах марганцевых руд, приводит к снижению средних величин $\delta^{18}\text{O}_{\text{общ}}$ относительно $\delta^{18}\text{O}_{\text{карб}}$. Кроме того, из-за разных содержаний в пробах гематита и кальцита увеличивается дисперсия $\delta^{18}\text{O}_{\text{общ}}$. Аналогичные эффекты создаются в рудах и за счет оксидов марганца.

Анализ полученных значений $\delta^{18}\text{O}_{\text{общ}}$ показывает, что трансформация исходно-осадочных оксидов Mn^{4+} и Mn^{3+} в браунит или гаусманнит не сильно изменяет изотопный состав кислорода марганцевых минералов. Средние значения $\delta^{18}\text{O}_{\text{общ}}$ в браунитовых и гаусманнитовых рудах (14.8 и 12.7‰ соответственно) близки к теоретическому показателю, рассчитанному для седиментогенных оксидов марганца (11.5‰). Небольшие отклонения могут объясняться присутствием в изученных пробах кальцита.

При формировании браунитовых руд изотопно-легкий кислород исходных оксидов марганца, как правило, не фиксируется в составе карбонатов. Преобразование исходных оксидов Mn^{4+} и Mn^{3+} в браунит не требует участия карбонатного материала осадка. Кальциты браунитовых руд испытывают лишь собирательную перекристаллизацию, в ходе которой их изотопные характеристики изменяются (или нет) так же, как у карбонатов “фоновых” отложений. Поэтому значения $\delta^{18}\text{O}_{\text{карб}}$ в браунитовых рудах очень близки к соответствующим значениям для вмещающих известняков, а разница между средними величинами $\delta^{18}\text{O}_{\text{общ}}$ и $\delta^{18}\text{O}_{\text{карб}}$ в браунитовых рудах достигает наибольших для месторождения показателей (4.3‰). Исключение составляют только два образца (Уш-3-4 и Уш-3-8), в которых значения $\delta^{18}\text{O}_{\text{карб}}$ (18.7 и 15.1‰ соответственно) ниже, чем в среднем для браунитовых руд (19.1‰). В этом случае следует допускать, что изотопно-легкий кислород исходных оксидов марганца отчасти входил в состав новообразованных Ca–Mn карбонатов. Показательно, что именно в этих образцах помимо кальцита присутствуют также кутнагорит и родохрозит, и в них же установлены минимальные для браунитовых руд величины $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$ (–5.5 и –2.7‰ соответственно), свидетельствующие об участии в образовании карбонатов ОВ. По изотопным характеристикам карбонатов эти образцы являются переходными между браунитовыми и гаусманнитовыми рудами.

Формирование минеральных ассоциаций гаусманнитовых руд сопровождалось значительным изменением изотопного состава кислорода карбонатов. Преобразование исходных оксидов марганца в присутствии ОВ приводило к высвобождению кислорода, который в условиях отно-

сительно замкнутой системы (в обстановках диагенеза — метабенеза) неизбежно принимает участие в образовании карбонатов и силикатов, обогащая их легким изотопом ^{16}O . В результате именно в гаусманнитовых рудах величины $\delta^{18}\text{O}_{\text{карб}}$ минимальные среди изученных типов пород. Кроме того, судя по относительно низким величинам $\delta^{18}\text{O}_{\text{общ}}$, установленным в карбонатно-силикатных агрегатах гаусманнитовых руд, тефроит и другие силикаты также образовались при участии кислорода седиментогенных оксидов марганца. В кальцит-родохрозитовых скоплениях, напротив, практически всегда отмечается смещение величины $\delta^{18}\text{O}_{\text{общ}}$ в сторону более высоких значений, что является следствием постоянного присутствия в составе карбонатов изотопно-тяжелого кислорода седиментогенных кальцитов. В конечном итоге, разные соотношения породообразующих минералов приводят к тому, что в гаусманнитовых рудах наблюдается наиболее высокая дисперсия всех трех определенных нами изотопных величин — $\delta^{18}\text{O}_{\text{общ}}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{карб}}$ и $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$.

В заключение отметим, что помимо месторождения Ушкатын-III, марганценозные залежи, в строении которых принимают участие и браунитовые, и гаусманнитовые (с родохрозитом и тефроитом) руды известны во многих других регионах мира [Cabella et al., 1991; Jimenez-Millan, Velilla, 1994; Gnos, Peters, 1995; Mukhopadhyay et al., 2002; Cenki-Tok, Chopin, 2006; Брусницын, 2013]. Тесная ассоциация “окисленных” и “восстановленных” фаций марганцевых руд установлена в породах, метаморфизованных в очень широком диапазоне *PT*-условий: от пренит-пумпеллиитовой до гранулитовой фаций. Их этого следует ряд важных выводов. В большинстве случаев окислительно-восстановительные условия минералообразования создавались еще на ранних стадиях литогенеза, вероятнее всего, в ходе диа- или катагенеза. Протекание постседиментационных процессов контролировалось локальными концентрациями углекислоты и кислорода. Анализ минералогических наблюдений показывает, что интенсивного обмена углекислотой и кислородом между смежными участками залежей не происходит, миграция этих компонентов если и осуществляется, то на незначительное расстояние, сопоставимое с мощностью отдельных прослоев и линз. Рудоносные залежи нередко представляли собой почти закрытые в отношении многих компонентов системы, часто наследующие даже тонкие особенности распределения химических элементов в исходных металлоносных отложениях.

Проведенные нами исследования подтверждают этот вывод в отношении изотопного состава углерода и кислорода как карбонатов, так и пород в целом. Особенно показательные результаты получены для гаусманнитовых руд. В них общий

изотопный состав кислорода не является однородным даже в смежных слоях. Во-первых, это может быть следствием вариаций в сочетаниях возможных источников кислорода для исходных отложений. Во-вторых, постседиментационные процессы, очевидно, не приводили к усреднению изотопного состава кислорода даже в близких по минеральному составу агрегатах из соседних участков одного образца. В условиях низких температур регионального метаморфизма равновесное состояние не всегда достигалось как на минеральном, так и на изотопном уровнях. К аналогичному выводу ранее пришли исследователи изотопного состава кислорода в минералах (родонит, тефроит, кварц) метаморфизованных марганцевых руд месторождения Нода-Тамагава в Японии [Hayashi, El Rhazi, 2003]. По их мнению, изотопное равновесие по кислороду не достигалось из-за очень низкого содержания порового раствора в метаморфизованных породах (из-за низких значений отношения раствор/порода).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Месторождение Ушкатын-III приурочено к краевой части рифтогенной структуры, образованной в позднем девоне при деструкции Центрально-Казахстанского континентального блока. Пласты железных и марганцевых руд локализованы в карбонатных отложениях фаменского яруса (D_3fm_2). Рудоносная пачка имеет циклическое строение, обусловленное чередованием серых безрудных известняков и пород красного цвета (красных известняков и гематит-кальцитовых пород), вмещающих железные и марганцевые руды. На месторождении преобладают марганцевые руды, запасы железных руд ограничены.

Железные руды сложены преимущественно гематитом и кальцитом, и в меньших количествах кварцем. Среди марганцевых руд по минеральному составу выделяются два типа: браунитовые и гаусманнитовые. Главными минералами браунитовых руд являются браунит, кальцит, иногда кварц и альбит; гаусманнитовых — гаусманнит, родохрозит, марганцевый кальцит, тефроит (иногда с сонолитом и аллеганитом) и фриделит. Оба типа руд, как правило, слагают самостоятельные пласты и реже участвуют в образовании общего рудного пласта.

Рудные залежи представляют собой слабометаморфизованные металлоносные отложения гидротермально-осадочного генезиса. Железо и марганец в исходных осадках накапливались в виде оксидов Fe^{3+} , Mn^{3+} и Mn^{4+} . Характер и интенсивность протекания постседиментационных процессов контролировались окислительно-восстановительной обстановкой, которая, в свою очередь, зависела от содержания в исходных ме-

таллоносных осадках реакционноспособного ОВ. Браунитовые руды формировались в окислительных условиях, а гаусманнитовые — в восстановительных.

Индикатором первоначального присутствия ОВ в породах является изотопный состав углерода карбонатов. Высокие значения $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$ (в среднем от -0.3 до 2.1%) в известняках, гематит-кальцитовых породах, гематитовых и браунитовых рудах показывают, что главным источником углерода в карбонатах являлся бикарбонат морской воды, попадавший в осадок в составе биогенного (фрагменты раковин) кальцита. Повышенных содержаний ОВ, судя по изотопным данным, в этих породах не было. Заметно пониженные значения $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$ (в среднем -12.3%) в гаусманнитовых рудах указывают на участие в образовании родохрозита и марганцевого кальцита углерода, захороненного в осадке ОВ. Марганцевые карбонаты гаусманнитовых руд имеют постседиментационное, вероятнее всего, диагенетическое происхождение.

Неодинаковое содержание ОВ в марганценовых осадках объясняется разным расстоянием участков их накопления от гидротермальных источников, вблизи которых геохимическая обстановка благоприятствует развитию биологического сообщества. Гаусманнитовые руды следует рассматривать как проксимальные фации марганценовых отложений, а браунитовые — как дистальные по отношению к выходам гидротерм.

Общий изотопный состав кислорода вмещающих пород, железных и марганцевых руд определяется, главным образом, вариациями соотношений в исходных отложениях седиментогенного кальцита, обогащенного тяжелым изотопом ^{18}O и оксидов железа и марганца, обогащенных легким изотопом ^{16}O . Преобразование исходных осадочных оксидов Fe^{3+} и $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ в гематит, браунит и гаусманнит слабо изменило изотопный состав кислорода рудных минералов. Средние значения $\delta^{18}\text{O}_{\text{общ}}$ в скоплениях гематита (1.7%), браунита (14.8%) и гаусманнита (12.7%) близки к значениям в седиментогенных оксидах железа (0%) и марганца (11.5%).

Изотопный состав кислорода свидетельствует о том, что в браунитовых рудах вещество исходных оксидов марганца в очень небольшой мере участвовало в образовании карбонатов. Средний изотопный состав кислорода карбонатов этих руд ($\delta^{18}\text{O}_{\text{карб}} = 19.1\%$) близок к изотопному составу карбонатов вмещающих известняков ($\delta^{18}\text{O}_{\text{карб}} = 20.8\%$). В то же время при формировании гаусманнитовых руд оксиды марганца активно вступали в реакцию с ОВ с образованием родохрозита и силикатов. Изотопно-легкий кислород исходных оксидов здесь фиксируется в составе карбо-

натов ($\delta^{18}\text{O}_{\text{карб}} = 15.9\%$) и пород в целом ($\delta^{18}\text{O}_{\text{общ}} = 12.7\%$). При образовании гаусманнитовых руд не происходило усреднения изотопного состава кислорода даже в близких по минеральному составу агрегатах, слагающих смежные слои породы.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена по государственной бюджетной теме Института минералогии Южно-Уральского федерального научного центра минералогии и геоэкологии УрО РАН “Минералого-геохимическая эволюция и металлогения гидротермальных, аутигенных и гипергенных рудообразующих систем” № АААА-А19-119061790049-3 и в соответствии с планом НИР Геологического института РАН. Исследования выполнены с использованием аналитических возможностей ресурсных центров Санкт-Петербургского государственного университета “Рентгенодифракционные методы исследования”, “Микроскопии и микроанализа” и “Гео-модель”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Биология гидротермальных систем / Отв. ред. А.В. Гебрук. М.: Изд-во Института океанологии РАН, 2002. 544 с.
- Брусницын А.И. Ассоциации марганцевых минералов как индикаторы фугитивности кислорода при метаморфизме металлоносных отложений // Геохимия. 2007. № 4. С. 345–363.
- Брусницын А.И., Жуков И.Г., Кулешов В.Н. Биккуловское марганцевое месторождение (Южный Урал): геологическое строение, состав металлоносных отложений, модель формирования // Литология и полез. ископаемые. 2009. № 6. С. 613–636.
- Брусницын А.И. Минералогия марганцевоносных метасадков Южного Урала. СПб.: СПбГУ, ООО “ИПК КОСТА”, 2013. 160 с.
- Брусницын А.И., Кулешов В.Н., Калугин П.С. Генезис карбонатов Парнокского железо-марганцевого месторождения // Литология и полез. ископаемые. 2014. № 4. С. 336–353.
- Брусницын А.И., Перова Е.Н., Верещагин О.С., Бритвин С.Н., Платонова Н.В., Шиловских В.В. 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, 2018. С. 67–70.
- Бузмаков Е.И., Шибрик В.И., Рожнов А.А., Середа В.Я., Радченко Н.М. Стратиформные железо-марганцевые и полиметаллические месторождения Ушкатынского рудного поля (Центральный Казахстан) // Геология рудных месторождений. 1975. № 1. С. 32–46.
- Бузмаков Е.И., Шибрик В.И. Стратиграфия и литология фаменских и турнейских отложений Атасуйского рудного района // Советская геология. 1976. № 2. С. 61–79.

- Варенцов И.М., Веймарн А.Б., Рожнов А.А., Шибрик В.И., Соклова А.Л.* Геохимическая модель формирования марганцевых руд фаменского рифтогенного бассейна Казахстана (главные компоненты, редкие земли, рассеянные элементы) // Литология и полез. ископаемые. 1993. № 3. С. 56–79.
- Веймарн А.Б.* Железо-марганцевые месторождения фамена Центрального Казахстана // Геология и геохимия марганца / Отв. ред. И.М. Варенцов. М.: Наука, 1982. С. 122–127.
- Веймарн А.Б., Милановский Е.Е.* Фаменский рифтогенез на примере Казахстана и некоторых других регионов Евразии. Статья 1 // Бюлл. МОИП. Отд. геол. 1990. Вып. 4. С. 34–47.
- Галкин С.В.* Гидротермальные сообщества мирового океана. М.: ГЕОС, 2002. 197 с.
- Калинин В.В.* Метаморфизм в марганцевых и железо-марганцевых рудах месторождений Ушкатынской группы (Центральный Казахстан) // Геология и геохимия марганца / Отв. ред. И.М. Варенцов. М.: Наука, 1982. С. 122–127.
- Калинин В.В.* Комплексные железо-марганцевые и цинк-свинец-баритовые руды месторождений Ушкатынской группы (Центральный Казахстан) // Вулкано-осадочные и гидротермальные марганцевые месторождения / Отв. ред. И.В. Витовская. М.: Наука, 1985. С. 5–64.
- Калинин В.В., Рожнов А.А., Бузмаков Е.И., Середа В.Я., Шибрик В.И.* Вещественный состав руд и генетические особенности месторождений Ушкатынского рудного поля // Марганцевое рудообразование на территории СССР / Отв. ред. Д.Г. Сапожников. М.: Наука, 1984. С. 131–137.
- Каюпова М.М.* Минералогия железных и марганцевых руд Западного Атасу (Центральный Казахстан). Алмата: Наука, 1974. 232 с.
- Коробкин В.В., Буслов М.М.* Тектоника и геодинамика западной части Центрально-Азиатского складчатого пояса (палеозойды Казахстана) // Геология и геофизика. 2011. № 12. С. 2032–2055.
- Кулешов В.Н.* Эволюция изотопных углекислотно-водных систем в литогенезе. Сообщение 2. Катагенез // Литология и полез. ископаемые. 2001. № 6. С. 610–630.
- Кулешов В.Н.* Марганцевые породы и руды: геохимия изотопов, генезис, эволюция рудогенеза. М.: Научный мир, 2013. 506 с.
- Кулешов В.Н., Брусницын А.И.* Изотопный состав ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$) и происхождение карбонатов из марганцевых месторождений Южного Урала // Литология и полез. ископаемые. 2005. № 4. С. 416–429.
- Леин А.Ю.* Аутигенное карбонатообразование в океане // Литология и полез. ископаемые. 2004. № 1. С. 3–35.
- Митряева Н.М.* Минералогия барито-цинково-свинцовых руд месторождений Атасуйского района. Алмата: Наука, 1979. 219 с.
- Рожнов А.А.* 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, 1967. С. 311–324.
- Рожнов А.А., Бузмаков Е.И., Манухин Н.К., Шибрик В.И.* О зональности отложений железных и марганцевых руд Атасуйских месторождений (Центральный Казахстан) // Геология рудных месторождений. 1976. № 3. С. 23–32.
- Рожнов А.А.* Сравнительная характеристика марганцевых месторождений Атасуйского и Никопольско-чиатурского типов // Геология и геохимия марганца / Отв. ред. И.М. Варенцов. М.: Наука, 1982. С. 116–121.
- Рой С.* Месторождения марганца / Пер. с англ. Е.Г. Гурвича и др. / Под ред. В.Н. Холодова. М.: Мир, 1986. 520 с.
- Скрипченко Н.С.* Гидротермально-осадочные полиметаллические руды известково-сланцевых формаций. М.: Недра, 1980. 215 с.
- Скрипченко Н.С.* Прогнозирование месторождений цветных металлов в осадочных породах. М.: Недра, 1989. 207 с.
- Справочное пособие по стратиформным месторождениям / Под ред. Л.Ф. Наркелюна, А.И. Трубачева. М.: Недра, 1990. 391 с.
- Старикова Е.В., Кулешов В.Н.* Изотопный состав ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$) и генезис карбонатов фаменской марганценовой формации Пай-Хоя // Литология и полез. ископаемые. 2016. № 3. С. 233–252.
- Щерба Г.Н.* Некоторые особенности изучения месторождений атасуйского типа // Изв. АН КазССР. Сер. геол. 1964. № 5. С. 15–33.
- Щерба Г.Н.* Месторождения атасуйского типа // Геология рудных месторождений. 1967. № 5. С. 106–114.
- Экосистемы атлантических гидротерм / Отв. ред. М.Е. Виноградов, А.Л. Верещалка. М.: Наука, 2006. 348 с.
- Abs-Wurmbach I., Peters Tj.* The Mn–Al–Si–O system: an experimental study of phase relations applied to paragenesis in manganese-rich ores and rocks // Eur. J. Mineral. 1999. V. 2. P. 45–68.
- Bao H., Koch P.L.* Oxygen isotope fractionation in ferric oxide-water systems: Low temperature synthesis // Geochim. Cosmochim. Acta. 1999. V. 63. P. 599–613.
- Cabella R., Gaggera L., Lucchetti G.* Isothermal-isobaric mineral equilibria in braunite-, rhodonite-, johannsenite-, calcite-bearing assemblages from Northern Apennine metacherts (Italy) // Lithos. 1991. V. 27. P. 149–154.
- Cenki-Tok B., Chopin C.* Coexisting calderite and spessartine garnets in eclogitic-facies metacherts of Western Alps // Miner. Petrol. 2006. V. 88. P. 47–68.
- Calvert S.E., Pedersen T.F.* Sedimentary geochemistry of manganese: implications for the environment of formation of manganese-rich black shale // Econ. Geol. 1996. V. 91. P. 36–47.
- Delian F., Tiebing L., Jie Y.* The process of formation of manganese carbonate deposits hosted in black shale series // Econ. Geol. 1992. V. 87. P. 1419–1429.
- Friedman J., O'Neil Y.R.* Compilation of Stable Isotope Fractionation Factors of Geochemical Interest // Data Geochemistry. 6th ed. / Ed. M. Fleisher. Washington: Gov. Print. Off., 1977. 110 p. (US Geol. Surv. Prof. Pap., N 440-KK).
- Gnos E., Peters Tj.* Tephroite-hausmannite-galaxite from a granulite-facies manganese rock of United Arab Emirates // Contrib. Miner. Petrol. 1995. V. 120. P. 372–377.

- Galili N., Shemesh A., Yam R., Brailovsky I., Sela-Adler M., Schuster E.M. et al.* The geologic history of seawater oxygen isotopes from marine iron oxides // *Science*. 2019. V. 365. P. 469–473.
- Gutzmer J., Beukes N.J.* The manganese formation of the Neoproterozoic Penganga Group, India – revision of an enigma // *Econ. Geol.* 1998. V. 93. P. 1091–1102.
- Hayashi K.-I., El Rhazi M.* Oxygen isotope study of metamorphosed manganese deposits of the Noda-Tamagawa mine, northeast Japan // *Economic Geology*. 2003. V. 98. P. 181–189.
- Hoefs J.* Stable isotope geochemistry. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2018. 437 p.
- Huckriede H., Meischner D.* Origin and environment of manganese-rich sediments within black-shale basins // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1996. V. 60. P. 1399–1413.
- Huebner J. S.* Stability relation of minerals in the system Mn–Si–C–O / Ph. D. Thesis. Baltimore, USA: The Johns Hopkins University, 1967. 279 p.
- Jimenez-Millan J., Velilla N.* Mineralogy and geochemistry of reduced manganese carbonate-silicate rocks from the Aracena area (Iberian Massif, SW Spain) // *N. Jb. Miner. Abh.* 1994. V. 166. P. 193–209.
- Johnson J.E., Webb S.M., Ma C., Fischer W.W.* Manganese mineralogy and diagenesis in the sedimentary record // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2016. V. 173. P. 210–231.
- Kelly J.L., Fu B., Kita N.T., Valley J.W.* Optically continuous silcrete quartz cements in the St. Peter sandstone // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2007. V. 71. P. 3812–3832
- Konhauser K.* Introduction to geomicrobiology. Carlton, Australia: Blackwell Publishing, 2007. 425 p.
- Mandernack K.W., Fogel M.L., Tebo B.M., Usur A.* Oxygen isotope analyses of chemically and microbially produced manganese oxides and manganates // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1995. V. 59. P. 4409–4425.
- Maynard J.B.* Manganiferous sediments, rocks and ores // *Treatise on Geochemistry*. V. 7. Sediments, diagenesis, and sedimentary rocks. Amsterdam: Elsevier, 2003. P. 289–308.
- Mukhopadhyay S., Roy S., Fukuoka M., Dasgupta S.* Control of evolution of mineral assemblages in ultra-temperature metamorphosed Mn-carbonate-silicate rocks from the Eastern Ghats Belt, India // *Eur. J. Miner.* 2002. V. 14. 5. P. 73–83.
- Munteanu M., Marincea S., Kasper H.U. et al.* Black chert-hosted manganese deposits from the Bistritei Mountains, Eastern Carpathians (Romania): petrography, genesis and metamorphic evolution // *Ore Geol. Rev.* 2004. V. 24. P. 45–65.
- Neumann T., Heised U., Lesson A., Kersten M.* Early diagenetic process during Mn-carbonate formation: evidence from the isotopic composition of authigenic Ca-rhodochrosite of the Baltic Sea // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2002. V. 66. P. 867–879.
- Okita P.M., Maynard J.B., Spiker E.C., Force E.R.* Isotopic evidence for organic matter oxidation by manganese reduction in the formation of stratiform manganese carbonate ore // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1988. V. 52. P. 2679–2685.
- Polgari M.* Manganese geochemistry – reflected by black shale formation and diagenetic processes // *Publ. of Laboratory for Geochemical Research, Hungarian Academy of Sciences*. 1993. P. 128–207.
- Robie R.A., Huebner S., Hemingway B.S.* Heat capacities and thermodynamic properties of braunite (Mn₇SiO₁₂) and rhodonite (MnSiO₃) // *Amer. Miner.* 1995. V. 80. P. 560–575.
- Shemesh A., Charles C.D., Fairbanks R.G.* Oxygen isotopes in biogenic silica: global changes in ocean temperature and isotopic composition // *Science*. 1992. V. 256. P. 1434–1436.
- Sutherland K.M., Wankel S.D., Hansel C.M.* Oxygen isotope analysis of bacterial and fungal manganese oxidation // *Geobiology*. 2018. V. 16. P. 399–411.
- Werner R.A., Brand W.A.* Referencing strategies and techniques in stable isotope ratio analysis // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2001. V. 15. P. 501–519.

Isotopic Composition ($\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$) and Genesis of Manganese-Bearing Sediments of the Ushkatyn-III Deposit, Central Kazakhstan

A. I. Brusnitsyn^{1, *}, V. N. Kuleshov^{2, **}, S. A. Sadykov^{3, ***}, E. N. Perova¹, O. S. Vereshchagin¹

¹St. Petersburg State University, Dekabristov lane, 16, St. Petersburg, 199155 Russia

²Geological Institute, Russian Academy of Sciences, Pyzhevsky lane, 7, Moscow, 119017 Russia

³Institute of Mineralogy of the Southern Ural Federal Scientific Center of Mineralogy and Geoecology Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Ilmensky reserve, Miass, Chelyabinsk region, 456304 Russia

*e-mail: brusspb@yandex.ru

**e-mail: kuleshov@ginras.ru

***e-mail: sergei_sadykov@mail.ru

The Ushkatyn-III deposit is located in Central Kazakhstan, 300 km west of the city of Karaganda. It is classified as weakly metamorphosed hydrothermal-sedimentary ore deposit of the Atasu type. Stratiform layers of iron, manganese and barite-lead ores are present in the Upper Devonian (D₃fm₂) carbonate stratum of this deposit. The objects of present study are iron and manganese layers. Iron ores are composed of hematite, calcite and quartz. Among the manganese ores, two types could be distinguished: braunite and hausmannite. Braunite ores are composed of braunite, calcite, quartz and albite; hausmannite - by hausmannite, rhodochrosite, manganese calcite, tephroite (sometimes with sonolite and alleghanyite) and friedelite. The mineral composition of the ores was formed during the burial of metal-bearing sediments containing oxides of Fe³⁺

and $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$. The nature and intensity of the post-sedimentation processes were controlled by the content of organic matter (OM) in the initial rocks. Braunite ores formed under oxidizing conditions, and hausmannite ores formed under reducing conditions. An indicator of the initial presence of OM is the isotopic composition of carbon from carbonates. High $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ values (from -0.3 to 2.1‰) in hematite ores, braunite ores, and in host limestones are close to seawater bicarbonate, which was precipitated as part of biogenic calcite (e.g. as shell fragments). At the same time, low $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ values (on average -12.3‰) in rhodochrosite and manganese calcite from hausmannite ores indicate influence of carbon from the OM, which was buried in sediments. The total oxygen isotopic composition of iron ores, manganese ores and host rocks was determined by variations in the ratio in the initial precipitates of calcite enriched in the heavy isotope ^{18}O and Fe/Mn oxides, which were enriched in the light isotope ^{16}O . The conversion of primary sedimentary Fe^{3+} and $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ oxides to hematite, braunite, and hausmannite slightly changes the oxygen isotopic composition of iron – manganese minerals. The average values of $\delta^{18}\text{O}_{\text{total}}$ determined in the accumulations of hematite (1.7‰), braunite (14.8‰) and hausmannite (12.7‰) are close to isotopic values in the sedimentogenic iron (0‰) and manganese oxides (11.5‰). The initial manganese oxides did not participate in the formation of carbonates in braunite ores according to their oxygen isotopic composition. The average oxygen isotopic composition of carbonates in these ores ($\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}} = 19.1\text{‰}$) is close to that in host limestones ($\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}} = 20.8\text{‰}$). Manganese oxides reacted with OM in hausmannite ores, which led to the formation of rhodochrosite and silicates. As a result the isotope-light oxygen of the starting oxides was fixed in carbonates ($\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}} = 15.9\text{‰}$) and rocks in general ($\delta^{18}\text{O}_{\text{total}} = 12.7\text{‰}$). The isotopic composition of oxygen was not averaged during the formation of hausmannite ores.

Keywords: deposits of manganese, isotopic composition of carbon and oxygen.