

---

---

## МИНЕРАЛОГИЯ ЖЕЛЕЗНЫХ И МАРГАНЦЕВЫХ РУД МЕСТОРОЖДЕНИЯ УШКАТЫН-III, ЦЕНТРАЛЬНЫЙ КАЗАХСТАН

© 2021 г. д. чл. А. И. Брусницын<sup>1</sup>, \*, Е. Н. Перова<sup>1</sup>, д. чл. О. С. Верещагин<sup>1</sup>,  
д. чл. С. Н. Бритвин<sup>2</sup>, \*\*, д. чл. Н. В. Платонова<sup>3</sup>, \*\*\*, В. В. Шиловских<sup>4</sup>, \*\*\*\*

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, кафедра минералогии,  
Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, кафедра кристаллографии,  
пер. Декабристов, 16, Санкт-Петербург, 199155 Россия

<sup>3</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, ресурсный центр “Рентгенодифракционные  
методы исследования”, пер. Декабристов, 16, Санкт-Петербург, 199155 Россия

<sup>4</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, ресурсный центр “Геомодель”,  
ул. Ульяновская, 1, Санкт-Петербург, 198504 Россия

\*e-mail: a.brusnitsin@spbu.ru

\*\*e-mail: sergei.britvin@spbu.ru

\*\*\*e-mail: natalia.platonova@spbu.ru

\*\*\*\*e-mail: spbu.geomodel@gmail.com

Поступила в редакцию 19.11.2020 г.

После доработки 02.12.2020 г.

Принята к публикации 10.12.2020 г.

Месторождение Ушкатын-III в Центральном Казахстане относится к слабометаморфизованным гидротермально-осадочным рудным объектам атасуйского типа, для которых типична ассоциация стратиформных тел железо-марганцевых и полиметаллических руд (свинцово-цинковых и барит-свинцовых). На месторождении Ушкатын-III установлены железные, марганцевые и барит-свинцовые руды, залегающие в известняках позднедевонского возраста. Объектами исследования являлись руды железа и марганца. Железные руды сложены гематитом, кальцитом и кварцем. Среди марганцевых руд выделяются два минеральных типа: гаусманнитовые и браунитовые. Гаусманнитовые руды сложены гаусманнитом, родохрозитом, кальцитом, тефроитом, сонолитом, аллеганитом и фриделитом, браунитовые – браунитом, кальцитом, кварцем, альбитом, родонитом, фриделитом и родохрозитом. Минеральный состав руд сформировался в ходе преобразования при  $T \approx 250$  °C и  $P \approx 2$  кбар металлоносных отложений, исходно накапливавших железо и марганец в форме оксидов и гидроксидов  $Fe^{3+}$  и  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$ . Характер протекания постседиментационных процессов контролировался содержанием в породах органического вещества. Браунитовые руды формировались в окислительных условиях, а гаусманнитовые – в восстановительных. Индикаторами низких температур метаморфизма являются гидратированные силикаты – кариопилит, фриделит, пеннантит, клинохлор, шамозит и парсеттенсит. В железных и марганцевых рудах установлено большое число акцессорных минералов. Среди них широко представлены минералы, содержащие В, F, S, V, Cu, Zn, As, Sr, Ag, Sb, Te, Ba, Hg, Pb, и редкоземельные элементы, в том числе и Mn–Zn, и Mn–Pb фазы – цинксодержащие гаусманнит и яacobсит, гетеролит, кентролит и пиробелонит. Пространственно-возрастные взаимоотношения между минералами свидетельствуют о синхронном накоплении Fe, Mn, Zn, As, Ba, Pb и ряда других элементов в исходных металлоносных осадках и их последующем локальном перераспределении в процессе метаморфизма, приведшем к кристаллизации собственных фаз. Наличие минералов цветных металлов и бария роднит марганцевые руды с залегающими в непосредственной близости с ними барит-свинцовыми руда-

ми. Вероятнее всего, оба этих типа руд формировались одновременно как продукты эволюции единой гидротермальной системы.

*Ключевые слова:* минералы железных и марганцевых руд, металлоносные отложения, метаморфизм, гидротермально-осадочные месторождения

**DOI:** 10.31857/S0869605521010032

## ВВЕДЕНИЕ

Месторождение Ушкатын-III находится в Центральном Казахстане в 300 км юго-западнее г. Караганда, в 15 км к северо-востоку от пос. Жайрем. Оно относится к специфической группе объектов так называемого атасуйского типа, отличительной чертой которых является сочетание в пределах единой геологической структуры в осадочных породах близкого возраста и состава стратиформных залежей железных, марганцевых и полиметаллических (барит-свинцовых и/или свинцово-цинковых) руд (Щерба, 1964, 1967; Рожнов, 1967). На месторождении Ушкатын-III преобладают марганцевые и барит-свинцовые руды, железные руды встречаются в существенно меньшем количестве.

Месторождения, на которых сосуществуют минералы марганца и цветных металлов, встречаются редко. Самыми известными из них являются Брокен-Хилл (Австралия), Франклин, Стерлинг-Хилл (США) и Лонгбан (Швеция) – уникальные геологические памятники природы, в совокупности давшие миру более 170 новых минералов (FrondeI, Baum 1974; Roy, 1981; Langban..., 1999; Пеков, 2001). Месторождение Ушкатын-III не столь знаменито, однако и оно заслуживает самого пристального внимания. Полноценная геологическая изученность, хорошая обнаженность рудных тел в карьере, разнообразный, специфический минеральный состав руд и слабый метаморфизм отложений делают его уникальным полигоном для исследования процессов рудогенеза в осадочных толщах. Кроме того, изучение руд позволяет оценить условия образования некоторых редких минералов марганца, свинца, цинка и других элементов.

Месторождение было открыто в 1962 г. Начиная с 1982 г. оно разрабатывалось сначала на марганцевые, а позднее, с 2015 г., – и на барит-свинцовые руды. Изучение месторождения активно проводилось в 1960–1980-х гг., и тогда же были сформулированы основные гипотезы о его генезисе (Щерба, 1964, 1967; Рожнов, 1967, 1982; Каюпова, 1974; Бузмаков и др., 1975; Митряева, 1979; Калинин, 1982, 1985; Калинин и др., 1984; Скрипченко, 1989; Варенцов и др., 1993). Пласты железных и марганцевых руд всеми исследователями отнесены к слабо метаморфизованным металлоносным отложениям гидротермально-осадочного генезиса. В то же время происхождение барит-свинцовых руд вызывает дискуссию. Гидротермальное, наложенное на осадочные породы, происхождение этих руд не вызывает сомнений, но спорными остаются возраст и геологическая обстановка развития гидротермальных процессов. Одни исследователи полагают, что барит-свинцовые руды формируются на стадии тектонических деформаций осадочных толщ, вмещающих залежи железных и марганцевых отложений (Каюпова, 1974; Митряева, 1979; Рожнов, 1982; Калинин, 1985), то есть барит-свинцовое оруденение является более поздним по отношению к железному и марганцевому. Другие авторы рассматривают все типы руд как сингенетичные, но образующиеся в разных частях морского бассейна: барит-свинцовые – внутри прибрежных рифогенных построек, а железные и марганцевые – на поверхности дна на некотором удалении от берега (Скрипченко, 1989).

Решение генетических вопросов требует в том числе и минералогических исследований. Такие работы были выполнены еще в первые годы освоения месторождения Ушкатын-III (Каюпова, 1974; Калинин, 1982, 1985; Калинин и др., 1984). Полученные тогда сведения во многом не утратили своего значения до сих пор. Однако сейчас оче-

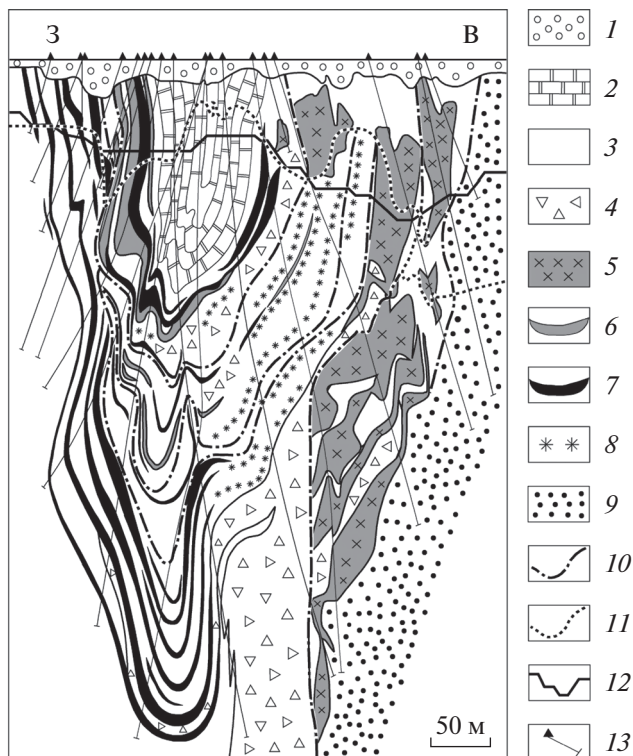
видно, что они нуждаются в обновлении. В связи с этим в период 2016–2020 гг. нами проведено дополнительное изучение месторождения Ушкатын-III, в ходе которого была собрана и изучена современными аналитическими методами представительная коллекция всех типов руд и вмещающих пород. Это позволило уточнить минеральный состав руд, химический состав подавляющего большинства слагающих их минералов, а также оценить условия формирования различных минеральных ассоциаций и определить черты минералогического и, возможно, генетического родства между железомарганцевыми и барит-свинцовыми рудами. Настоящая работа посвящена железным и марганцевым рудам, для которых получено особенно много новых данных. Цель статьи – дать обзор существующей информации без детального описания отдельных редких минералов, которым будут посвящены специальные публикации.

### ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ЗАЛЕГАНИЯ РУД

Месторождение Ушкатын-III входит в состав Атасуйского рудного района, объединяющего почти три десятка железных, марганцевых, барит-свинцовых и свинцово-цинковых месторождений и рудопроявлений. Все рудные объекты локализованы в пределах крупной рифтогенной структуры – Жайльминской мульды, образовавшейся в позднем девоне при деструкции эпикаледонского Центрально-Казахстанского континентального блока (Щерба, 1967; Веймарн, Милановский, 1990; Варенцов и др., 1993; Коробкин, Буслов, 2011). Месторождение Ушкатын-III расположено в северо-западном борту палеорифта, и приурочено к Караой-Ушкатынской грабен-синклинали второго порядка (Каюпова, 1974; Бузмаков и др., 1975; Митряева, 1979; Рожнов, 1982). Эта синклиналь имеет субмеридиональную ориентировку, ее протяженность превышает 2 км при ширине от 100 до 500 м и глубине от 800 до 1000 м, углы падения пород на крыльях складки достигают 70°–90°. Рудоносными являются карбонатные отложения верхнего девона ( $D_3fm$ ), которые на восточном и западном крыльях синклинали представлены разными породами, вмещающими разное оруденение (рис. 1).

Восточное крыло складки образовано рифовыми органогенно-водорослевыми известняками, оконтуренными продуктами их разрушения – известковыми алевролитами, песчаниками и седиментогенными брекчиями. В рифовых известняках локализовано барит-свинцовое оруденение. Рудные тела имеют линзовидную форму, со сложной морфологией внешних границ. Протяженность рудных залежей составляет более 500 м, мощность варьирует от 3 до 40 м, по падению они прослежены до глубины 600 м. Внутри рудных тел барит-свинцовая минерализация имеет неравномерное гнездовидное, прожилково-вкрапленное распределение, явно вторичное по отношению к вмещающим известнякам. В западном направлении, а также вверх по разрезу рифогенные известняки и сопровождающие их алевролиты, песчаники и брекчии вытесняются слоистыми органогенно-детритовыми известняками серого и красного цветов, содержащими пласты железных и марганцевых руд. К оси синклинали рифогенные известняки и, соответственно, барит-свинцовые руды исчезают полностью, а далее замок складки и ее западное крыло нацело сложены железно- и марганценосными карбонатными породами.

Железо- и марганценосная пачка западного крыла складки имеют хорошо выраженную цикличную (флишоидную) структуру с ритмичным чередованием серых безрудных известняков и пород красного цвета, несущих оруденение (Каюпова, 1974; Бузмаков и др. 1975; Рожнов, 1982; Брусницын и др., 2020). Пласты серых известняков имеют простое однотипное строение. В то же время рудные залежи характеризуются неравномерным, изменяющимся как по простиранию, так и по разрезу распределением пластов и линз красных известняков, гематит-кальцитовых пород, железных и марганцевых руд. Пласты железных и марганцевых руд четко индивидуализированы: даже участвуя в строении единых залежей, они практически всегда разделены слоями



**Рис. 1.** Геологический разрез месторождения Ушкатын-III (по данным АО “Жайремский ГОК”, 2011, с упрощениями).

1 – рыхлые отложения, пески, глины, суглинки (KZ), 2 – известняки серые волнисто-, узловато-слоистые ( $C_1t$ ), 3 – известняки серые и красные органогенно-детритовые тонкослоистые ( $D_3fm_2$ ), 4 – седиментогенные известняковые брекчии с алевро-пеллитовым цементом вишнево-серые и серо-зеленые ( $D_3fm_2$ ), 5 – рифовые органогенно-водорослевые известняки буро-красные с прожилково-вкрапленным барит-свинцовым обруднением, 6 – железные руды, 7 – марганцевые руды, 8 – известняки с тонкими прослоями марганцевых руд, 9 – алевролиты и песчаники вишневые ( $D_3fr$ ), 10 – разрывные нарушения, 11 – нижняя граница зоны окисления, 12 – профиль карьера (2010 г.), 13 – проекции буровых скважин.

**Fig. 1.** Geological cross-section of the Ushkatyn-III deposit (according to JSC “Zhairem GOK”, 2011, with simplifications).

1 – loose sediments: sands, clays, clayey soil (KZ), 2 – grey layered limestones ( $C_1t$ ), 3 – grey and red thin-layered limestones ( $D_3fm_2$ ), 4 – cherry-colored and grayish-green sedimentary limestone breccias with aleuro-pelitic cement ( $D_3fm_2$ ), 5 – brown-red reef-type limestones with veinlet-disseminated barite-lead mineralization, 6 – iron ores, 7 – manganese ores, 8 – limestones with thin interbedding of manganese ores, 9 – cherry-colored alleurolites and sandstones ( $D_3fr$ ), 10 – faults, 11 – lower boundary of the oxidation zone, 12 – profile of the open-pit mine (in 2010), 13 – projections of drill-holes.

гематит-кальцитовых пород и красных известняков. Промежуточные по составу (железо-марганцевые) руды на месторождении встречаются очень редко. В разных сечениях продуктивной пачки в ее составе насчитывается от 5 до 14 рудоносных залежей. Мощность пластов серых известняков составляет от 1 до 30 м (в среднем 5 м), рудных залежей – от 0.5 до 14 м (в среднем 4 м). При этом толщина пластов собственно мар-

ганцевых руд изменяется от 0.3 до 8 м (в среднем 2 м), железных — не превышает 1 м. Общая мощность рудоносной пачки варьирует от 50 до 200 м; пачка прослеживается на расстоянии более 2.5 км, а по падению — до глубины 800—1200 м.

В центральной части разреза марганценоносной пачки установлены два согласных тела щелочных базальтов, преобразованных в ходе низкоградного метаморфизма в мусковит-кварц-кальцит-хлорит-альбитовые породы. Размеры наиболее крупного из них составляют 5—10 м по мощности, более чем 1.2 км по простиранию и 400 м по падению. Поверхность базальтов с разрывом перекрывается красноцветными гематит-кальцитовыми породами, а местами и непосредственно марганцевыми рудами. В последнем случае на контакте базальтов и руд образуются специфические фриделит-кальцит-шамозитовые породы, сложенные минералами совместно метабазальтов и марганцевых руд.

На месторождении развита мезо-кайнозойская кора выветривания линейно-площадного типа. Ее средняя мощность составляет от 30 до 40 м, а в зонах тектонических нарушений достигает 100—120 м. Образующиеся в зоне окисления барит-свинцовых залежей церуситовые руды представляют экономический интерес и разрабатываются.

### МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ РУД

В строении рудных залежей принимают участие три группы минеральных ассоциаций, различающихся по составу, характеру локализации и условиям образования: 1) ассоциации основного объема пород, образовавшиеся в ходе захоронения и регионального метаморфизма металлоносных отложений; 2) ассоциации секущих секретонных и метасоматических прожилков; 3) ассоциации приповерхностных гипергенных минералов.

**Состав пород основного объема рудных залежей.** Руды и вмещающие их породы характеризуются микрозернистым строением (средний размер зерен минералов 10—30 мкм в поперечнике) и типичными для слабометаморфизованных отложений текстурами — слоистыми, волнисто-слоистыми, линзовидно-полосчатыми, реже однородными массивными; и структурами — пелитовыми, мозаичными, мозаично-чешуйчатыми, спутанно-чешуйчатыми, комковато-колломорфными, сферолитовыми, реликтово-органогенными и т.п. В составе рудоносных отложений установлены 77 минералов (табл. 1), 45 из которых впервые диагностированы на месторождении в ходе наших исследований, в том числе один — гаспарит-(La) — представляет собой новый минеральный вид (Vereshchagin et al., 2019). Только 12 минералов являются главными: каждый из них слагает не менее 5 об. % хотя бы в одной из разновидностей пород, остальные относятся к второстепенным и аксессуарным фазам. В распределении минералов установлены следующие закономерности (табл. 2).

Железные руды имеют очень простой состав. Они практически нацело сложены кальцитом и гематитом, причем последний либо преобладает, либо оба минерала присутствуют в сопоставимых количествах. Второстепенным минералом руд является кварц, аксессуарными — альбит, мусковит, барит, апатит, свабит, пирит и галенит. С увеличением содержания кальцита и уменьшения — гематита железные руды быстро (в интервале нескольких сантиметров) переходят в гематит-кальцитовые породы, а те, в свою очередь, — в красные известняки.

В отличие от железных руд, гематит-кальцитовые породы обладают более вариативным химическим составом и соответственно большим разнообразием второстепенных и аксессуарных минералов (рис. 2). Среди них наиболее характерны кварц, кариопилит, мусковит, парсеттенсит, калиевый полевой шпат, альбит и родохрозит. В приконтактных с марганцевыми рудами зонах к ним добавляются андрадит, эгирин, родонит, натронамбулит и браунит. В качестве типичных аксессуарных фаз отметим пиррофанит, циркон, кентролит, тальк, сапонит, апатит и барит.

**Таблица 1.** Минералы железо- и марганецсодержащих пород месторождения Ушкатын-III  
**Table 1.** List of minerals of iron- and manganese-bearing rocks of the Ushkatyn-III deposit

№	Минерал	Формула	Методы	Породы				
				Гм	Гм-Кл	Гу	Бр	Фр-Кл-ШМ
1	Акантит*	Ag <sub>2</sub> S	2				x	
2	Галенит	PbS	1, 2	x		x	x	x
3	Клаусталит*	PbSe	2			x		
4	Алтаит*	PbTe	2			x		
5	Сфалерит	ZnS	1, 2					x
6	Киноварь*	HgS	2			x	x	
7	Стибнит*	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	2			x		
8	Халькопирит*	CuFeS <sub>2</sub>	1, 2					x
9	Пирит	FeS <sub>2</sub>	1, 2					x
10	Кварц	SiO <sub>2</sub>	1, 2, 3	•	•		■	■
11	Рутил*	TiO <sub>2</sub>	2		x		x	
12	Бадделейт*	ZrO <sub>2</sub>	2			x		
13	Церианит-(Ce)*	CeO <sub>2</sub>	2			x	x	x
14	Торианит*	ThO <sub>2</sub>	2			x		
15	Гематит	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1, 2, 3	■	■	•	•	•
16	Биксбиит**	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1, 3			x	x	
17	Пирофанит*	MnTiO <sub>3</sub>	2		x	x		x
18	Гаусманнит	MnMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1, 2, 3		x	■	x	
19	Магнетит	FeFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1, 2					x
20	Якобсит	MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1, 2, 3			•		
21	Гетеролит*	ZnMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2				x	
22	Оксикальциоромейт*	Ca <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> O	2			x		
23	Браунит	MnMn <sub>6</sub> (SiO <sub>4</sub> )O <sub>8</sub>	1, 2, 3		x	x	■	
24	Циркон*	Zr(SiO <sub>4</sub> )	2		x	x	x	
25	Тефроит	Mn <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> )	1, 2, 3		x		■	
26	Сонолит*	Mn <sub>9</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub>	1, 2, 3				■	
27	Аллеганит*	Mn <sub>5</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub>	2, 3				■	
28	Спессартин**	Mn <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	1				x	
29	Андрадит*	(Ca, Mn) <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	1, 2		•			
30	Пьемонтит	Ca <sub>2</sub> MnAl <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> )(Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )O(OH)	2			x		
31	Кентролит	Pb <sub>2</sub> Mn <sub>2</sub> (Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )O <sub>2</sub>	2		x		x	
32	Аксинит-(Mn)	Ca <sub>4</sub> Mn <sub>2</sub> Al <sub>4</sub> (B <sub>2</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>30</sub> )(OH) <sub>2</sub>	1, 2, 3			x	•	
33	Тинценит	Ca <sub>2</sub> Mn <sub>4</sub> Al <sub>4</sub> (B <sub>2</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>30</sub> )(OH) <sub>2</sub>	1, 2, 3			x	•	
34	Эгирин*	(Na, Mn)(Fe, Mn)(Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> )	2		•			
34	Родонит	CaMn <sub>4</sub> (Si <sub>5</sub> O <sub>15</sub> )	1, 2, 3		•		•	■
35	Натронамбулит*	NaMn <sub>4</sub> [Si <sub>5</sub> O <sub>14</sub> (OH)]	2, 3		•		•	
36	Марстуриг*	NaCaMn <sub>3</sub> [Si <sub>5</sub> O <sub>14</sub> (OH)]	2		x			
37	Пироксмангит*	Mn <sub>7</sub> (Si <sub>7</sub> O <sub>21</sub> )	2				x	
38	Кариопилит*	Mn <sub>5</sub> (Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> )(OH) <sub>6</sub>	1, 2, 3		•	•	•	
39	Фриделит	Mn <sub>8</sub> (Si <sub>6</sub> O <sub>15</sub> )(OH, Cl) <sub>10</sub>	1, 2, 3			■	•	■
40	Бементит**	Mn <sub>7</sub> (Si <sub>6</sub> O <sub>15</sub> )(OH) <sub>8</sub>	1, 3			x		
41	Пирофиллит*	Al <sub>2</sub> (Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> )(OH) <sub>2</sub>	2				x	
42	Тальк*	Mg <sub>3</sub> (Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> )(OH) <sub>2</sub>	1, 2, 3		x	x	x	•
43	Клинохлор	(Mg, Mn) <sub>5</sub> Al(AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> )(OH) <sub>8</sub>	1, 2, 3			•		

Таблица 1. Окончание

№	Минерал	Формула	Методы	Породы				
				Гм	Гм-Кл	Гу	Бр	Фр-Кл-Шм
44	Шамозит*	$Fe_5Al(AlSi_3O_{10})(OH)_8$	1, 2, 3					■
45	Пеннантит	$Mn_5Al(AlSi_3O_{10})(OH)_8$	1, 2, 3			•	x	
46	Мусковит	$K(Al, Mn)_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$	2, 3	x	•		x	x
47	Флогопит*	$K(Mg, Al, Mn)_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$	2				x	x
48	Биотит*	$K(Fe, Mg, Al)_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2$	2		x			
49	Парсеттенсит	$(K, Na)Mn_7(AlSi_9O_{24})(OH)_6 \cdot nH_2O$	1, 2, 3		•		•	
50	Баннистерит*	$(K, Na)Mn_{10}(AlSi_{15}O_{38})(OH)_8 \cdot nH_2O$	1, 2, 3		x		•	
51	Сапонит*	$Ca_{0,25}Mg_3(Al_{0,5}Si_{3,5}O_{10})(OH)_2 \cdot 4H_2O$	2		x		x	
52	Неокоцит	$Mn(SiO_3) \cdot nH_2O$	1, 2, 3			•		
53	Калиевый полевой шпат	$K(AlSi_3O_8)$	1, 2, 3		•		•	x
54	Альбит	$Na(AlSi_3O_8)$	1, 2, 3	x	•		•	
55	Цельзиан*	$Ba(Al_2Si_2O_8)$	2				x	
56	Кальцит	$Ca(CO_3)$	1, 2, 3	■	■	■	■	■
57	Родохрозит	$Mn(CO_3)$	1, 2, 3		•	■	•	•
58	Доломит*	$CaMg(CO_3)_2$	1, 2, 3				x	
59	Кутногорит*	$CaMn(CO_3)_2$	1, 2, 3				x	•
60	Монацит-(Ce)*	$Ce(PO_4)$	2				x	
61	Апатит*	$Ca_5(PO_4)_3(F, OH)$	1, 2	x	x	x	x	x
62	Свабит*	$Ca_5(AsO_4)_3F$	2	x			x	
63	Саркинит	$Mn_2(AsO_4)(OH)$	1, 2, 3, 4				x	
64	Тилазит*	$CaMg(AsO_4)F$	1, 2, 3, 4				x	
65	Брандтит**	$Ca_2Mn(AsO_4)_2 \cdot 2H_2O$	1, 3				x	
66	Ретциан-(La)*	$LaMn_2(AsO_4)(OH)_4$	1, 2, 4, 5				x	
67	Ретциан-(Ce)*	$CeMn_2(AsO_4)(OH)_4$	2				x	
68	Ретциан-(Nd)*	$NdMn_2(AsO_4)(OH)_4$	2				x	
69	Гаспарит-(La)*	$La(AsO_4)$	1, 2, 4, 5				x	
70	Гаспарит-(Ce)*	$Ce(AsO_4)$	2				x	
71	Уэксфилдит-(La)*	$La(VO_4)$	2, 5				x	
72	Уэксфилдит-(Ce)*	$Ce(VO_4)$	2				x	
73	Уэксфилдит-(Nd)*	$Nd(VO_4)$	2				x	
74	Пиробелонит*	$PbMn(VO_4)(OH)$	2				x	x
75	Барит	$Ba(SO_4)$	1, 2, 3	x	x	x	x	x
76	Целестин*	$Sr(SO_4)$	2				x	
77	Флюорит	$CaF_2$	1, 2				x	

Примечание. В таблице не приведены гипергенные минералы. \* – минералы, впервые диагностированные на месторождении в ходе данного исследования. \*\* – минералы, отмечаемые М.М. Каюповой (1974), но не установленные в изученных нами образцах. Методы диагностики: 1 – оптическая микроскопия, 2 – электронная микроскопия и электронно-зондовый анализ, 3 – рентгенофазовый анализ, 4 – рамановская спектроскопия, 5 – микродифракция электронов. Породы и руды: Гм – гематитовые руды, Гм-Кл – гематит-кальцитовые породы, Гу – гаусманнитовые руды, Бр – браунитовые руды, Фр-Кл-Шм – фриделит-кальцит-шамозитовые породы. Минералы: ■ – главные (>5 об. %), • – второстепенные (1–5 об. %), x – акцессорные (<1 об. %). Статус минерала приведен для данного типа пород в целом, без учета специфики отдельных разновидностей. Помимо перечисленных в таблице минералов в гематит-кальцитовых породах и браунитовых рудах установлены мелкие (3–5 мкм в поперечнике) зерна недиагностированных минералов следующих элементов (преобладающие элементы соединены знаком "+", второстепенные добавлены через знак "±"): Pb, Pb ± Sb, Pb ± As, Pb ± Ag, Pb + Ag + S, Sb ± Pb, Cu, Cu + Sn ± S, Cu + Ag + Pb + S.

**Таблица 2.** Главные минеральные ассоциации железо- и марганценосных пород месторождения Ушкатын-III**Table 2.** Main minerals assemblages of iron and manganese-bearing rocks of the Ushkatyn-III deposit*Гематитовые руды*

Кальцит + гематит ± кварц

*Гематит-кальцитовые породы*

Кальцит + гематит ± родохрозит ± мусковит ± альбит ± калиевый полевой шпат ± кварц

Кальцит + гематит ± мусковит ± парсеттенсит ± кариопилит ± тефроит ± альбит

Кальцит + гематит ± парсеттенсит ± родонит ± натронамбулит ± андрадит ± эгирин ± кварц ±

± альбит ± калиевый полевой шпат ± браунит

*Гаусманнитовые руды*

Гаусманнит + тефроит (и/или сонолит, аллеганит) + фриделит (и/или кариопилит) + кальцит + родохрозит ± хлорит ± якобит

Гаусманнит + фриделит (и/или кариопилит) + кальцит ± гематит ± хлорит

Гаусманнит + кальцит + сонолит (и/или аллеганит, тефроит) + якобит ± хлорит ± гематит

Гаусманнит + неотокит + кариопилит ± тефроит ± родохрозит ± кальцит ± хлорит ± якобит ± сапонит

*Браунитовые руды*

Браунит + кальцит ± кутнагорит ± КПШ ± мусковит

Браунит + кальцит + альбит ± гематит ± кварц ± мусковит ± доломит

Браунит + кальцит + родонит ± парсеттенсит ± эгирин ± гематит

Браунит + кальцит + фриделит ± гаусманнит

Браунит + кальцит + кварц ± роднит ± натронамбулит ± парсеттенсит ± альбит ± калиевый полевой шпат ± кариопилит

Браунит + кальцит + фриделит + родохрозит + родонит ± кварц ± парсеттенсит ± тальк ± пеннантит ± гематит

*Фриделит-кальцит-шамозитовые породы*

Шамозит + кальцит ± кварц ± родохрозит ± гематит

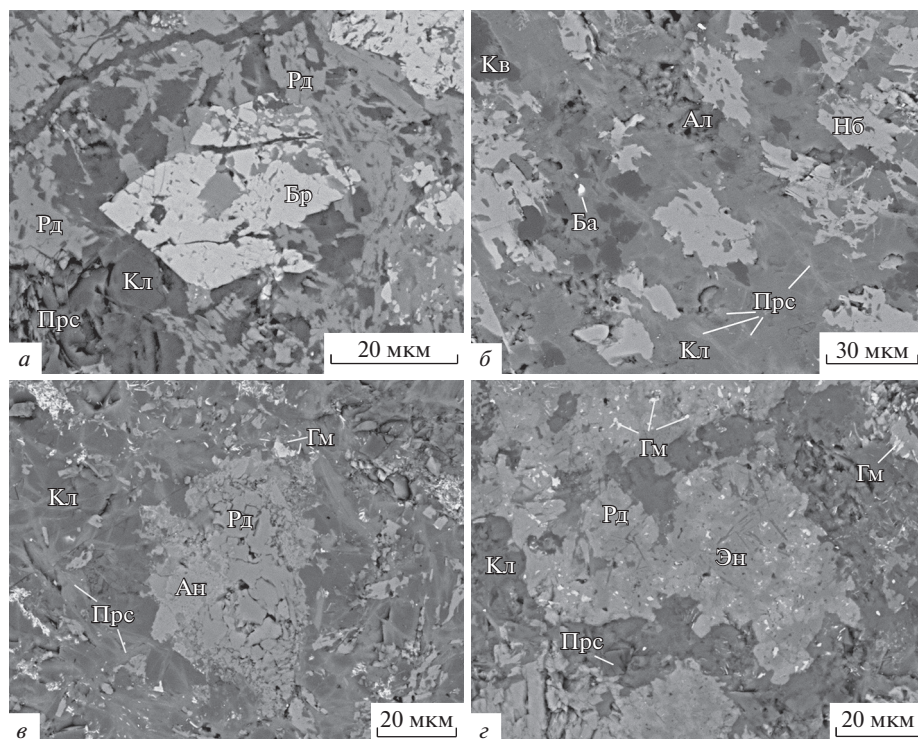
Кварц + фриделит + родохрозит + родонит ± тальк

Примечание. Приведены главные ассоциации главных пород, слагающих основной объем рудных тел, без детализации на состав отдельных слоев. Знаком "+" соединены главные минералы, "±" – второстепенные, аксессуарные минералы в таблице не отмечены. Минералы перечислены в порядке уменьшения их количества в породах.

Марганцевые руды по минеральному составу делятся на два типа: гаусманнитовые и браунитовые (названия даны по главным рудным минералам, представляющим интерес как источник марганца). В пределах месторождения оба типа руд развиты в сопоставимых количествах. Каждый из них обычно нацело слагает отдельные рудные пласты, но иногда браунитовые и гаусманнитовые руды участвуют в строении одного и того же пласта. В таком случае руды разного состава формирует самостоятельные крупные фрагменты пласта, которые быстро сменяют друг друга по латерали и/или в разрезе. Границы между браунитовыми и гаусманнитовыми рудами достаточно резкие; мощность переходной зоны составляет не более первых сантиметров. Смена минерального состава руд происходит в результате замещения браунита гаусманнитом и ассоциирующими с ним силикатами марганца и родохрозитом.

Главными минералами гаусманнитовых руд являются гаусманнит, родохрозит, кальцит, тефроит, марганцевые гумиты (сонолит и аллеганит), фриделит и, в редких случаях, неотокит; второстепенными – гематит, якобит, кариопилит, клинохлор и пеннантит (рис. 3). Количественные соотношения между этими минералами непостоянны. Тонкослоистые разновидности руд обычно имеют относительно однородное строение и состав, а в грубо-полосчатых рудах наблюдаются различные комбинации более или менее хорошо обособленных слоев и линз (5–50 мм мощностью), сложенных преимущественно либо гаусманнитом, либо карбонатами, либо карбонатами и





**Рис. 2.** Минералы гематит-кальцитовых пород месторождения Ушкатын-III.

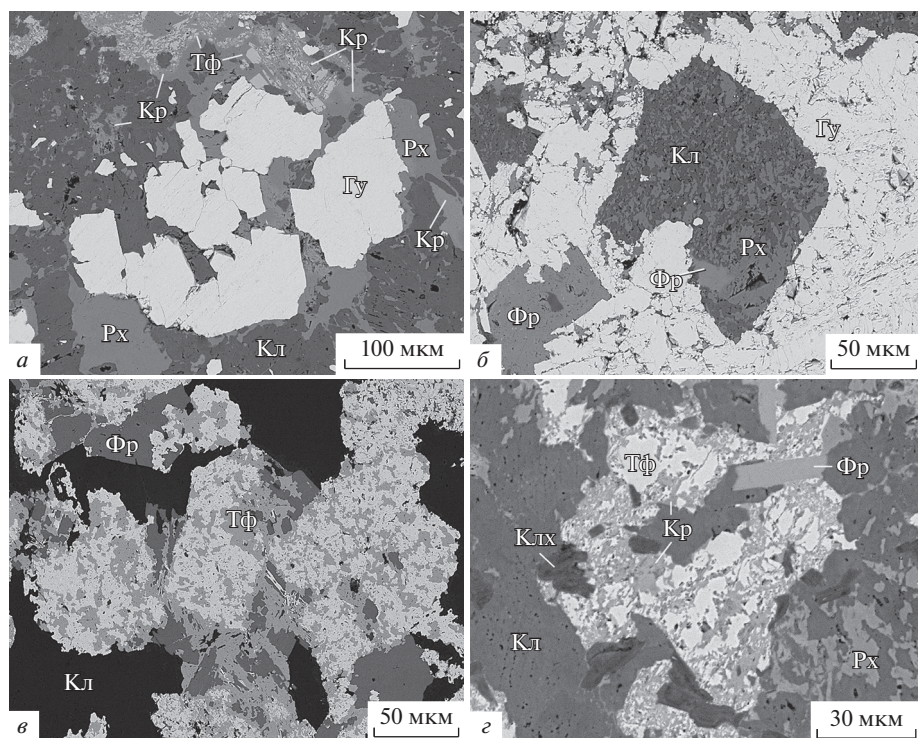
Фотографии аншлифов в отраженных электронах.

*a* – сростки браунита с родонитом в кальците; *б* – пойкилитовые зерна натронамбулита в массе парсеттенсита, альбита, кварца и кальцита; *в* и *г* – комковатые сростки андрадита и родонита (*в*), и эгирина (темный), и родонита (светлый) (*г*) в массе парсеттенсита, гематита и кальцита; белые микроскопические включения на рис. *г* – фазы на основе  $Pb$ ,  $Pb \pm As$  и  $Pb \pm Sb$ . *Минералы:* Кв – кварц, Гм – гематит, Бр – браунит, Ан – андрадит, Рд – родонит, Нб – натронамбулит, Эн – эгирин, Прс – парсеттенсит, Ал – альбит, Кл – кальцит, Ба – барит.

**Fig. 2.** Minerals of hematite-calcite rocks of the Ushkatyn-III deposit: Кв – quartz, Гм – hematite, Бр – braunite, Ан – andradite, Рд – rhodonite, Нб – natronambulite, Эн – aegirine, Прс – parsettenite, Ал – albite, Кл – calcite, Ба – baryte.

силикатами. При этом для существенно карбонатных и карбонатно-силикатных слоев характерно неоднородное строение с широкими вариациями содержаний как главных, так и второстепенных минералов. В результате этого в гаусманнитовых рудах можно выделить как минимум четыре главные разновидности, между которыми существуют взаимные переходы (см. табл. 2). Местами фиксируется замещение гаусманнита родохрозитом. В рудах установлен большой набор аксессуарных минералов. Чаще всего встречаются пирофанит, циркон, аксинит-(Mn), тальк, кутногорит, монацит-(Ce), апатит, свабит, саркинит, барит и флюорит.

Браунитовые руды состоят главным образом из браунита и кальцита, которые вместе составляют около 90–95 об. % основной массы. В некоторых разновидностях руд в качестве главных минералов присутствуют также кварц, альбит, родонит, фриделит, иногда родохрозит (рис. 4). За счет этого состав руд варьирует от слоя к слою, но во всех случаях браунит и кальцит являются доминирующими минералами. Второсте-



**Рис. 3.** Минералы гаусманнитовых руд месторождения Ушкатын-III.

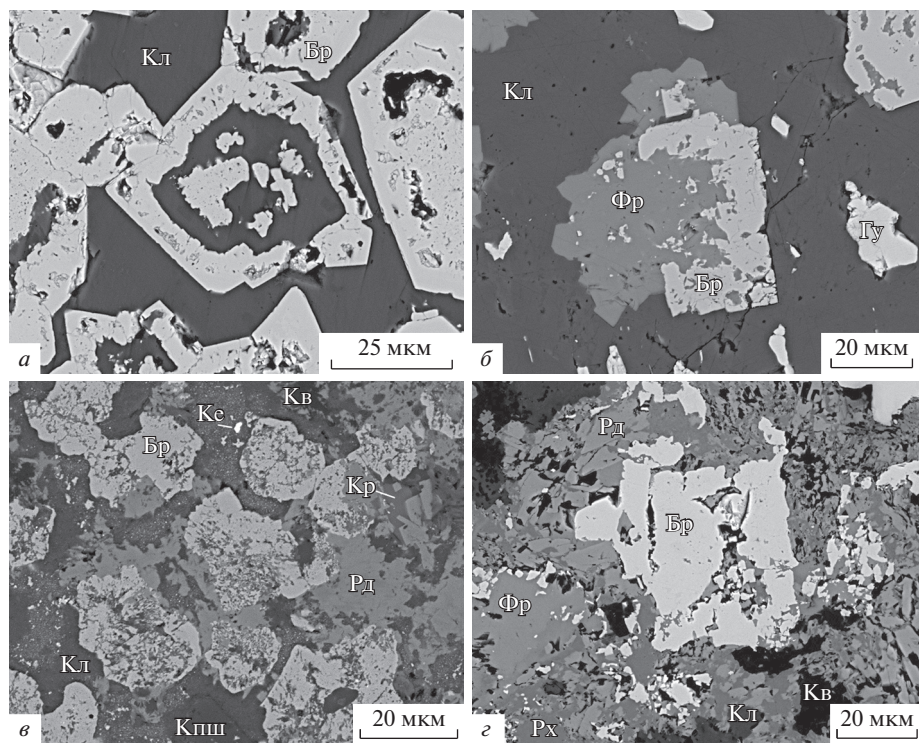
Фотографии аншлифов в отраженных электронах.

*a* – изометричные зерна гаусманнита в основной массе породы, сложенной кальцитом, родохрозитом, кариопилитом и тейфроитом; *б* – ромбовидный сросток кальцита (темный) с родохрозитом (светлый) в массе микрозернистого гаусманнита; *в* – пятнистые сростания гаусманнита с тейфроитом (псевдоморфозы по брауниту?) и фриделитом в кальцитовой массе; *з* – сростания тейфроита и кариопилита в родохрозит-кальцитовом агрегате с фриделитом и марганцевым клинохлором. *Минералы:* Гу – гаусманнит, Тф – тейфроит, Кр – кариопилит, Фр – фриделит, Клх – клинохлор, Кл – кальцит, Рх – родохрозит.

**Fig. 3.** Minerals of hausmannite ores of the Ushkatyn-III deposit: Гу – hausmannite, Тф – tephroite, Кр – caryophyllite, Фр – friedelite, Клх – clinocllore, Кл – calcite, Рх – rhodochrosite.

пенные минералы представлены гематитом, аксинитом-(Mn), натронамбулитом, кариопилитом, парсеттенситом, баннистеритом и калиевым полевым шпатом. Типичными аксессуарными фазами являются галенит, церианит-(Ce), гетеролит, циркон, кентролит, пирофиллит, тальк, пеннантит, мусковит, доломит, апатит, пиробелонит и барит.

Помимо рассмотренных выше главных типов металлоносных отложений, на месторождении установлена еще одна редкая, но интересная в минералогическом отношении разновидность пород, образующаяся на контакте марганцевых руд с подстилающими их щелочными метабазальтами. Примыкающие к вулканитам участки этой породы сложены преимущественно шамозитом и кальцитом, местами обогащены кварцем и гематитом. Они обладают тонкослоистой, иногда сланцеватой, плейчатой текстурой. По направлению к марганцевым рудам в составе этих пород появляются и быстро наращивают количества фриделит, родохрозит и родонит, но снижается содержание шамозита. В итоге кварц, родонит, фриделит и родохрозит становятся до-



**Рис. 4.** Минералы браунитовых руд месторождения Ушкатын-III.

Фотографии шлифов в отраженных электронах.

*а* – футляровидные кристаллы браунита в кальците; *б* и *в* – сростания браунита с фриделитом (*б*) и с родонитом (*в*) в кальцитовой массе (на рис. 4, *в* в кальците хорошо видны изометричные участки, содержащие микроскопические зерна кентролита и фаз на основе  $Pb$ ,  $Pb \pm Sb$ ,  $Pb \pm As$ ,  $Pb \pm Ag$ ,  $Pb + Ag + S$  и др.); *з* – сростания браунита с фриделитом, родонитом, родохрозитом, кальцитом и кварцем. *Минералы:* Кв – кварц, Бр – браунит, Ке – кентролит, Рд – родонит, Кр – карнопилит, Фр – фриделит, Кл – кальцит, Рх – родохрозит.

**Fig. 4.** The minerals of braunite ores of Ushkatyn-III deposit: Кв – quartz, Бр – braunite, Ке – kentrolite, Рд – rhodonite, Кр – caryopilite, Фр – friedelite, Кл – calcite, Рх – rhodochrosite.

минирующими фазами, а порода приобретает пятнистую текстуру с неравномерным распределением всех главных минералов. В некоторых слоях родонит и кварц тесно сростаются с тальком, количество которого достигает 5 об. %. Толщина контактовой зоны составляет 5–10 см, в ее пределах соотношения мощностей кальцит-шамозитовой и кварц-родонит-родохрозит-фриделитовой подзон сопоставимы, а границы между ними постепенные. В приконтактных породах установлен специфический для изученных руд набор аксессуарных минералов. Это прежде всего сфалерит, халькопирит, магнетит и флогопит. Характерны также галенит, пирит, пирофанит, тальк, мусковит, калиевый полевой шпат, апатит и барит.

**Ассоциации поздних прожилков.** Жильная минерализация на месторождении имеет ограниченное распространение. Она связана с зонами тектонических деформаций, где в рудных залежах и вмещающих их известняках развиваются секущие или согласные с общей слоистостью пород прожилки. Размеры прожилков обычно варьируют от

3 до 50 мм по мощности и от 1 до 20 см по удлинению. Встречаются как одиночные жилы, так и их скопления, изредка переходящие в штокверковые и брекчиевые участки. Чаще всего прожилки выполнены кальцитом, родохрозитом, гематитом, якобитом, сонолитом, родонитом, аксинитом-(Mn), фриделитом, парсеттенситом, баннистеритом, неотоцитом и калиевым полевым шпатом.

В подавляющем большинстве случаев прожилки имеют секреторную природу: они образуются путем переотложения в открытые трещины компонентов вмещающих пород. Минеральный состав таких жил практически полностью повторяет состав вмещающих их агрегатов. Реже наблюдаются метасоматические жилы, формирующиеся при поступлении в породу дополнительного вещества из смежных участков рудных залежей, что вызывает кристаллизацию в трещине-“проводнике” и в окружающем ее пространстве минералов, отсутствующих в “материнской” породе. Например, подобным способом образуются родонитовые жилы в браунитовых рудах.

Во всех случаях появление поздних жил вызвано локальным перераспределением вещества внутри рудоносной пачки. Перенос элементов, вероятнее всего, осуществлялся местными поровыми растворами, мобилизованными тектоническими процессами. Миграция вещества происходила внутри рудных тел или на небольшие расстояния за их пределами. Поступление каких-либо элементов из удаленных (глубинных и прочих) источников не зафиксировано. Однотипность минерального состава поздних прожилков и пород основного объема залежей указывает на близкие *P–T* условия образования всех ассоциаций.

В качестве **гипергенных минералов** на месторождении диагностированы пиролюзит, вернадит, манганит, коронадит, литиофорит, гётит, криптомелан (Каюпова, 1974; наши данные),

## ХАРАКТЕРИСТИКА МИНЕРАЛОВ

Рассмотрим ключевые характеристики главных и наиболее типичных второстепенных минералов железных и марганцевых руд.

*Гаусманнит* – один из главных рудных минералов месторождения. Изометричные зерна или комковатые обособления этого минерала слагают плотные анхимономинеральные слои, либо образуют сростки с кальцитом, родохрозитом, тефроитом (и/или марганцевыми гумитами), фриделитом (и/или кариопилитом), хлоритами и другими минералами (см. рис. 3). Особенно типичны сростания гаусманнита с тефроитом. В некоторых образцах наблюдается замещение гаусманнитом браунита. В химическом составе гаусманнита часто фиксируются небольшие примеси Si, Al, Fe и Ca, как правило, не более 0.05 атома (коэффициента) в кристаллохимической формуле (к.ф.) для каждого элемента. Для некоторых проб характерна также примесь Zn (до 0.10 к.ф.), что отмечалось и предыдущими исследователями месторождения (Каюпова, 1974).

*Якобит* относится к числу характерных второстепенных минералов гаусманнитовых руд. Кроме того, М. Каюпова (1974) упоминает о рудах, в которых якобит является главным минералом. Однако при этом она подчеркивает, что, так же как и еще один тип железо-марганцевых руд – гематит-браунитовый, якобитовые руды являются редкими для месторождения.

В изученных нами образцах гаусманнит и якобит установлены в смежных участках породы в практически одинаковых минеральных ассоциациях. Сростаний этих оксидов друг с другом не обнаружено. Морфология выделений якобита такая же, как у гаусманнита. Содержание Fe в якобите варьирует от 1.17 до 1.95 к.ф. (в среднем 1.56 к.ф.), Mn – от 0.93 до 1.55 к.ф. (в среднем 1.33), для минерала характерны примеси Si, Al и Ca ( $\leq 0.05$  к.ф. каждого элемента), иногда Zn (до 0.28 к.ф.). Цинковая разновидность якобита ранее уже отмечалась на месторождении (Каюпова, 1974).

*Браунит*. Основная масса этого минерала сосредоточена в браунитовых рудах, но, кроме того, он встречается в составе гематит-кальцитовых пород, а единичные зерна установлены в некоторых гаусманнитовых рудах. Морфология выделений браунита варьирует от колломорфно-комковатых агрегатов, сложенных микроскопическими плохо сформированными индивидами, до относительно крупных изометричных зерен и идиоморфных кристаллов с ромбовидными сечениями (см. рис. 4). Как правило, зерна браунита содержат включения кальцита, фриделита, родонита, гетеролита и других минералов. Кристаллы браунита часто имеют футляровидное строение с кальцитовыми зонами во внутренних частях. Ядра кристаллов нередко образованы пойкилитовой кальцит-браунитовой массой, а каймы — более или менее однородным браунитом. Кроме того, зерна браунита местами содержат включения оксида(ов) марганца, скорее всего представляющие собой реликты исходно осадочных фаз.

В смежных слоях одного и того же образца браунит может образовывать сростки с разными минералами. Чаще всего встречаются ассоциации браунита с кальцитом и родонитом (и/или натронамбулитом) и браунита с кальцитом и фриделитом (и/или кариопилитом). В последнем случае зерна браунита часто целиком находятся внутри обособлений фриделита или развиваются на контакте фриделита и кальцита. Найдены также сростания браунита с кварцем, родохрозитом, альбитом, баритом, апатитом и другими минералами.

Химический состав ушкатынского браунита банален для этого минерала. Из элементов-примесей характерен Са — от 0.01 до 0.40 к.ф. (в среднем 0.10 к.ф.), средние концентрации других элементов заметно ниже ( $Fe \leq 0.01$  к.ф.,  $Al \leq 0.05$  к.ф.) (табл. 3, анализ 1). Интересно, что в отличие от гаусманнита и яковсита, концентрации Zn в брауните всегда ниже порога определения этого элемента микросондовым методом, даже в тех случаях, когда браунит содержит включения Zn—Mn оксида — гетеролита.

*Тефроит* и близкие к нему по химическому составу *сонолит* и *аллеганит* широко распространены в гаусманнитовых рудах. Данные рентгенофазового анализа и электронной микроскопии показывают, что все три минерала встречаются почти одинаково часто, причем нередко сосуществуют друг с другом. В основной массе руд тефроит и марганцевые гумиты образуют комковатые выделения, зерна неправильной или изометричной формы. В поздних прожилках встречаются хорошо ограненные таблитчатые кристаллы сонолита.

Тефроит и марганцевые гумиты могут сосуществовать с разными минералами, но особенно часто наблюдаются их ассоциации с гаусманнитом, фриделитом и/или кариопилитом. Выделяются два главных морфологических типа таких агрегатов. Первый развивается преимущественно на фронте замещения браунитовых руд гаусманнитовыми, а иногда и среди собственно гаусманнитовых руд. Он представляет собой пятнистые сростки тефроита с гаусманнитом (возможно, псевдоморфозы по брауниту), скрепленные фриделитом и окруженные кальцитом (рис. 3, в). Второй характерный тип агрегатов — это скопления зерен тефроита и/или марганцевых гумитов, целиком локализованные внутри спутано-чешуйчатых обособлений кариопилита и/или фриделита. Такие агрегаты иногда контактируют с зернами гаусманнита, но нередко полностью находятся в карбонатной массе (рис. 3, а и г). Скорее всего, в этих случаях тефроит и марганцевые гумиты образуются путем реакции кариопилита и/или фриделита с родохрозитом и/или гаусманнитом.

Химический состав минералов характеризуется низкими концентрациями элементов-примесей (Al, Ti и Mg), количество каждого из которых в пересчете на оксиды редко достигает 1 мас. % (см. табл. 3, анализы 2—4).

*Андрадит* диагностирован в составе гематит-кальцитовых пород, где он образует комковатые сростки с родонитом в агрегате зерен парсетгенсита, гематита и кальцита (рис. 2, в). Специфической особенностью химического состава изученного минерала является высокое содержание Mn и низкое — Al (табл. 3, анализ 5). Обычно в андрадите из мар-

ганцевых пород большие концентрации Mn сопровождаются высокими содержаниями Al, то есть увеличением доли спессартинового минала (Брусницын, 2013). Андрадит месторождения Ушкатын-III является редким исключением из этого правила.

*Марганцевые пироксеноиды* являются типичными второстепенными или, реже, главными минералами браунитовых руд, а также гематит-кальцитовых и фриделит-кальцит-шамозитовых пород, но не встречаются в гаусманнитовых рудах. В основной массе пород пироксеноиды представлены колломорфно-комковатыми, иногда концентрически-зональными агрегатами, таблитчатыми кристаллами и неправильной формы зернами, содержащими включения кварца, кальцита, фриделита, парсеттенсита и других минералов. В секущих жилах пироксеноиды образуют более или менее хорошо сформированные таблитчатые кристаллы.

Химический состав пироксеноидов соответствует четырем минеральным видам – *родониту*, *натронамбулиту*, *марстуриту* и *пироксмангиту* (табл. 3, анализы 7–11). Самым распространенным является родонит, реже встречается натронабулит, а марстурит и пироксмангит диагностированы в виде единичных зерен. Родонит представлен двумя разновидностями, присутствующими на месторождении в сопоставимых количествах. Первая характеризуется высокими, близкими к максимально возможными для родонита, содержаниями Ca (от 0.6 до 1.0 к.ф., в среднем 0.9 к.ф.) и низкими Na (<0.1 к.ф.). Вторая, наоборот, – относительно низкими концентрациями Ca (от 0.4 до 0.8 к.ф.), но высокими Na (от 0.1 до 0.5 к.ф.). Как правило, эти разновидности пространственно разобщены, но установлены также и образцы, где они слагают единые комковатые агрегаты. В этом случае обогащенные натрием участки тяготеют к центру глобулей, а кальцием – к периферии. Иногда состав внутренних зон глобулей отвечает уже натронамбулиту (Na > Ca). Кроме того, в смежных слойках породы наблюдаются более или менее хорошо сформированные таблитчатые зерна натронамбулита. Расчет кристаллохимических формул этого минерала на Si = 5 к.ф. обнаруживает дефицит катионов (Ca + Na + Mn < 5 к.ф.), что заставляет предполагать присутствие в его составе Li в количестве от 0.06 до 0.38 к.ф. (в среднем 0.20 к.ф.). Это хорошо согласуется с высокими валовыми концентрациями Li в агрегатах, сложенных преимущественно пироксеноидами: в среднем 1290 г/т, против 15 г/т для марганцевых руд в целом.

Кроме того, в изученных породах присутствует пироксеноид, высокие содержания Ca, и Na в котором соответствуют марстуриту. Установлен и противоположный вариант – марганцевый минерал с низкими концентрациями и Ca и Na. Состав последнего отвечает двум полиморфным модификациям – пироксмангиту  $Mn_7(Si_7O_{21})$  и недавно утвержденному ММА виттинкииту  $Mn_5(Si_5O_{15})$  (Shchipalkina et al., 2019). Согласно экспериментальным данным (Maresh, Mottana, 1976), пироксмангит устойчив при низких температурах, а виттинкиит (в оригинале – не содержащий кальция родонит) – при высоких: для  $P = 1$  кбар  $T \geq 400$  °С, для  $P = 4$  кбар  $T \geq 450$  °С. Для месторождения Ушкатын-III температуры метаморфизма более 400 °С представляются завышенными. Поэтому присутствие в изученных рудах низкотемпературной фазы, то есть пироксмангита, более вероятно. По сравнению с родонитом состав пироксмангита отличается более высокими концентрациями Fe и Mg, что довольно типично для этих минералов из других месторождений.

*Эгирин* установлен в гематит-кальцитовых породах в виде неправильной формы зерен, образующих тесные комковатые срастания с зернами родонита (рис. 2, з). По морфологии такие агрегаты полностью идентичны присутствующим в смежных участках той же породы андрадит-родонитовым глобулям. В химическом составе эгирина постоянно фиксируется Mn в количестве от 0.23 до 0.63 к.ф. (см. табл. 3, анализ 6).

*Кариопилит* и *фриделит* – слоистые силикаты марганца близкого химического состава и кристаллической структуры, близкой по топологии к структуре серпентина. Возможно, они представляют собой две модификации одного соединения с менее и более упорядоченными структурами соответственно (Peacor, Essen, 1980; Брусницын,

Таблица 3. Химический состав (мас. %) минералов марганцевых руд месторождения Ушкатын-III  
 Table 3. Chemical composition (wt %) of minerals of manganese ores of the Ushkatyn-III deposit

Компоненты	Минералы										
	Бр	Тф	Сон	Алл	Ан	Эн	Рд	Рд	Нб	Мс	Пи
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
SiO <sub>2</sub>	10.04	30.09	26.35	23.75	35.82	51.16	47.11	47.00	48.31	48.18	46.40
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.35	0.38	0.13	0.48	2.30	0.52	0.10	0.18		0.38	0.23
FeO <sub>общ</sub>	0.65				24.54	22.82				38.75	0.32
MnO <sub>общ</sub>	81.56	68.81	70.74	71.39	8.11	7.10	43.65	47.21	44.87		49.17
MgO		0.22	0.37	0.28		1.86	0.74				2.06
CaO	0.56				26.98	5.13	8.20	4.78	1.77	6.68	0.62
Na <sub>2</sub> O						8.18		0.87	3.27	3.95	0.43
Li <sub>2</sub> O <sub>выч</sub>									0.54	0.08	
Сумма	93.16	99.50	97.59	95.90	97.75	96.77	99.81	100.03	98.76	98.03	99.23
Расчет*	Σкат = 8	O = 4	O = 17	O = 9	Σкат = 8	Σкат = 4			Si = 5		Si = 7
		Коэффициенты в формулах									
Si	1.00	1.01	3.96	1.96	3.02	2.04	5.00	5.00	5.00	5.00	7.00
Al	0.04	0.01	0.02	0.04	0.23	0.02	0.01	0.02			0.04
Fe	0.05				1.74	0.76				0.03	0.04
Mn	6.85	1.95	8.97	4.98	0.58	0.23	3.92	4.25	3.88	3.40	6.27
Mg		0.01	0.09	0.03		0.11	0.12				0.47
Ca	0.06				2.43	0.21	0.93	0.54	0.21	0.74	0.10
Na						0.63		0.18	0.69	0.79	0.12
Li									0.22	0.03	

Таблица 3. Окончание

Компоненты	Минералы										
	Кр	Кр	Фр**	Та	Кхл	Пт	Пт	Шм	Прс	Бн	
	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	
SiO <sub>2</sub>	36.30	35.92	33.53	61.40	26.90	28.29	25.42	26.63	44.17	45.34	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.92	9.75	0.35	0.49	18.40	15.76	18.24	17.00	3.55	4.28	
FeO <sub>общ</sub>							4.33	35.64			
MnO <sub>общ</sub>	53.85	37.86	51.06	7.34	30.21	31.72	30.64	1.36	35.62	35.49	
ZnO									0.31	0.22	
MgO	0.47	5.04	1.62	25.61	13.00	13.92	9.51	8.78	1.99	1.85	
CaO				1.16						0.38	
Na <sub>2</sub> O									1.30	1.34	
K <sub>2</sub> O									0.77	1.31	
Сумма	91.53	88.57	87.84**	96.30	88.50	89.69	88.14	89.41	87.71	90.19	
Расчет*	O = 13	O = 13	O = 20	O = 11	O = 14	O = 14	O = 14	O = 14	O = 27	O = 42	
	Коэффициенты в формулах										
Si	3.92	3.63	5.92	3.97	2.87	3.00	2.81	2.93	9.20	14.24	
Al	0.12	1.16	0.07	0.04	2.31	1.96	2.37	2.20	0.87	1.58	
Fe							0.40	3.27			
Mn	4.91	3.23	7.62	0.40	2.08	2.84	2.86	0.13	6.27	9.42	
Zn									0.05	0.05	
Mg	0.08	0.76	0.43	2.51	2.72	2.21	1.57	1.45	0.62	0.87	
Ca				0.08						0.13	
Na									0.52	0.81	
K									0.20	0.53	

Примечание. Анализы минералов выполнены на сканирующем электронном микроскопе Hitachi-3400N, снабженном спектрометром для энергo-дисперсионного анализа Oxford InstrumentX-Max 20 и комплексом программ "INCAEnergy", аналитик В.В. Шиловаких. Пустая ячейка означает содержание элемента ниже предела обнаружения (кроме Li, который не определялся). Расчет\* – способ расчета коэффициентов в кристаллохимических формулах: Σкаг – сумма катионов, O – количество атомов кислорода, Si – количество атомов кремния, Br – браунит, Пф – пфунгит, Сон – сонит, Алл – аллеганит, Ан – андрадит, Эн – эндраит, Эп – эпидит, Рд – родонит, Нб – натронамбулит, Мс – маршурит, Пи – пирооксмангит, Кр – карнопидит, Фр – фридellit, Та – талек, Клх – клинохлор, Пт – пеннаит, Шм – шамозит, Прс – парсеттенит, Бн – баннистерит. Фр\*\* – в составе фриделита установлен хлор Cl = 1.66%, что соответствует 0.50 к.ф., сумма оксидов приведена с учетом поправки O = Cl<sub>2</sub> = -0.38.



2015). На практике различить кариопилит и фриделит трудно, особенно если они образуют тесные сростания с другими минералами. Сделать это удастся по разным соотношениям Mn и Si в минералах — 1.25 и 1.33 в кариопилите и фриделите соответственно, а главное — по наличию хлора, который почти всегда содержится в составе фриделита, но не характерен для кариопилита (Минералы, 1992).

На месторождении Ушкатын-III диагностированы оба минерала. Они присутствуют во всех породах рудоносной пачки за исключением железных руд. Более распространен фриделит, кариопилит встречается заметно реже. Минералы сосредоточены, главным образом, в составе гаусманнитовых руд, где фриделит является одним из породообразующих минералов, а кариопилит — второстепенной фазой. Но есть и другие варианты. Так, в разновидности гаусманитовых руд с высоким содержанием неотокита кариопилит относится к числу главных минералов, а фриделит не установлен вовсе. Высокие содержания фриделита изредка наблюдаются и в некоторых разновидностях браунитовых рудах, а также в кальцит-шамозитовых породах.

Для обоих минералов типичны спутанно-чешуйчатые агрегаты, образующие обособления неправильной, вытянутой или уплощенно-линзовидной формы, ориентированные согласно с общей слоистостью пород. Обычно такие агрегаты содержат многочисленные включения родохрозита, тефроита, браунита, родонита, хлоритов и других минералов. Кроме того, фриделит встречается в виде относительно хорошо сформированных пластинчатых кристаллов, как правило собранных в сноповидные, радиально-лучистые и близкие по морфологии сростания. В случаях, когда оба минерала встречаются вместе, индивиды у фриделита всегда крупнее и морфологически совершеннее, чем у кариопилита. Возможно, что, по крайней мере отчасти, фриделит образуется путем замещения кариопилита. Отметим также, что в одной из разновидностей гаусманнитовых руд установлены сростания кариопилита со стекловатой Mn-Si-H<sub>2</sub>O фазой — неотокитом. Иногда здесь наблюдается замещение неотокита кариопилитом, но в других случаях возрастные взаимоотношения между этими минералами однозначно интерпретировать трудно.

В химическом составе кариопилита и фриделита постоянно присутствуют примеси Al и Mg, концентрации которых в пересчете на оксиды обычно не превышают 1 мас. % для каждого элемента. В единичных образцах гематит-кальцитовых пород установлен также кариопилит, резко обогащенный Al и Mg (табл. 3, анализ 13). В составе фриделита всегда определяется Cl в количестве от 0.09 до 1.0 к.ф (в среднем 0.40 к.ф.).

*Тальк* установлен во всех изученных породах, за исключением железных руд. Как правило, он присутствует в качестве акцессорного минерала, но в существенно родонитовых слоях фриделит-кальцит-шамозитовых пород содержание талька достигает 5 об. %, что позволяет отнести его к второстепенным фазам. Тальк представлен скоплениями мельчайших (менее 3 мкм по удлинению) пластинчатых зерен, собранных в спутано-чешуйчатые агрегаты, размером до 50 мкм в поперечнике. Очень типичны тесные сростания талька с родонитом, фриделитом, парсетенситом, кварцем и родохрозитом. В химическом составе изученного талька (табл. 3, анализ 15) всегда присутствует Mn (около 0.4 к.ф.) и Al и Ca (около 0.05 к.ф. каждого элемента).

Минералы группы хлорита присутствуют во всех разновидностях марганцевых руд в виде отдельных пластинчатых зерен, их спутано-чешуйчатых, радиально-лучистых и сноповидных агрегатов. В гаусманнитовых рудах хлориты являются типичными второстепенными фазами, образующими сростания со многими минералами, но чаще всего с фриделитом, кариопилитом, тальком и неотокитом. Химический состав хлоритов из этих руд характеризуется почти полным отсутствием Fe (лишь в единичных анализах до 0.22 к.ф. Fe) и широкими вариациями содержаний Mn и Mg (см. табл. 3, анализы 16–19). Величина отношения  $Mg/(Mg + Mn)$  в них непрерывно и равномерно изменяется от 0.20 до 0.65. Соответственно, минералы с  $Mg/(Mg + Mn) < 0.50$  относятся к *пеннантиту*, а с  $Mg/(Mg + Mn) > 0.50$  — *клинохлору* (Bailey, 1980). Пеннантит

встречается приблизительно в два раза чаще, чем клинохлор. Но при этом в половине анализов количества Mn и Mg сопоставимы:  $Mg/(Mg + Mn) = 0.50 \pm 0.10$ . В браунитовых рудах хлориты менее распространены и представлены исключительно пеннантитом, в котором содержание Mn приблизительно в 1.5–1.8 раза выше, чем Mg, и постоянно присутствует Fe – в среднем 0.40 к.ф. В редких для месторождения фриделит-кальцит-шамозитовых породах химический состав хлорита отличается очень низким содержанием Mn (около 0.10 к.ф.) и преобладанием Fe над Mg:  $Fe/(Fe+Mg) = 0.55–0.80$  (в среднем 0.65), то есть соответствует *шамозиту*. Интересно, что в непосредственно подстилающих эти породы метабазах одним из главных минералов является клинохлор с относительно невысокими концентрациями железа:  $Fe/(Fe + Mg) = 0.20–0.35$  (в среднем 0.30).

Таким образом, химический состав хлоритов из разных пород не одинаков, что свидетельствует об образовании этих минералов за счет разных протолитов. Прежде всего, обращает на себя внимание отсутствие в составе хлоритов из марганцевых руд железа – одного из важных элементов-примесей в клинохлоре метабазалтов. Следовательно, появление марганцевого клинохлора и пеннантита происходит не за счет присутствия в исходных металлоносных осадках вулканокластике, а, скорее всего, в результате трансформаций магнезиальных смектитов, например сапонита. В то же время при образовании тонких слоев шамозитовых пород на контакте рудоносных отложений и метабазалтов вполне возможно взаимодействие вещества вулканитов и залегающих прямо на них металлоносных осадков, обогащенных железом.

*Парсеттенсит* и *баннистерит* – слоистые силикаты марганца, близкие по своей кристаллической структуре к стильпномелану. Оба минерала характерны для марганцевых отложений, преобразованных в условиях низких температур. Причем, как правило, в породе диагностируется только какой-либо один из них. Месторождение Ушкатын-III интересно тем, что здесь установлены как парсеттенсит, так и баннистерит.

В небольшом количестве эти минералы постоянно встречаются в составе гематит-кальцитовых пород и браунитовых руд. В основной массе породы парсеттенсит и баннистерит образуют пластинчатые кристаллы или неправильной формы зерна, тесно срастающиеся с кальцитом, родохрозитом, кварцем, родонитом, фриделитом, тальком и другими минералами. Из-за большого сходства химического состава и рентгенографических характеристик отличить парсеттенсит от баннистерита в таких агрегатах очень трудно. Однако наличие в химическом составе марганцевых силикатов K и Na, а также присутствие на рентгеновских дифрактограммах полиминеральных проб отражения с  $d \approx 12 \text{ \AA}$  отчетливо свидетельствуют о присутствии в образцах минерала(ов) со структурой типа стильпномелана. При описании пород для обозначения таких фаз мы используем термин “парсеттенсит”.

В секущих браунитовых рудах прожилках парсеттенсит и баннистерит образуют относительно крупные (до 5 мм по удлинению) тонкопластинчатые кристаллы, собранные в радиально-лучистые или параллельно-шестоватые срастания. Диагностика минералов в данных случаях подтверждается рентгенофазовым анализом: в одних образцах установлен парсеттенсит, в других – баннистерит. Для обоих минералов характерна ассоциация с кальцитом и родонитом. Интересной особенностью химического состава и парсеттенсита, и баннистерита из поздних прожилков является преобладание Na над K (см. табл. 3, анализы 20 и 21). Насколько нам известно, натриевые разновидности этих силикатов до сих пор нигде не были установлены. Вместе с тем, в основной массе пород приблизительно одинаково часто устанавливаются минералы с преобладанием либо Na, либо K.

Карбонаты являются главными минералами во всех породах месторождения. Они представлены комковатыми, сферолитовыми и зернистыми выделениями, образующими тесные сростки с другими минералами. Химический состав карбонатов чаще всего соответствует практически полному изоморфному ряду *кальцит–родохрозит*.

Концентрации Fe и Mg в таких карбонатах обычно не превышают 0.05 к.ф. каждого элемента. Намного реже встречаются карбонаты ряда *кутногорит–доломит*.

Содержание марганца в кальците из железных руд в среднем составляет всего 0.02 к.ф. В гематит-кальцитовых породах преобладает кальцит с содержанием Mn от 0.02 до 0.30 к.ф. (обычно менее 0.05 к.ф.), значительно реже (около 15% анализов карбонатов) встречается кальциевый родохрозит с Mn от 0.60 до 0.75 к.ф. В гаусманнитовых рудах в сопоставимых количествах присутствуют и марганцевый кальцит, и родохрозит. Концентрации Mn в кальците обычно варьируют от 0.05 до 0.45 к.ф., причем в этом диапазоне все значения устанавливаются одинаково часто. Содержание Mn в родохрозите изменяется от 0.60 до 0.90 к.ф., но чаще всего находится в интервале от 0.75 до 0.90 к.ф. В браунитовых рудах резко доминирует кальцит с относительно невысоким содержанием Mn (от 0.01 до 0.37 к.ф., обычно менее 0.5 к.ф.). Кроме того, в небольших количествах (около 15% анализов карбонатов) здесь присутствуют родохрозит с содержанием Mn от 0.55 до 0.90 к.ф., (чаще всего от 0.60 до 0.80 к.ф.) и карбонаты ряда доломит–кутногорит с соотношениями катионов от  $\text{Ca}_{1.0}\text{Mn}_{0.2}\text{Mg}_{0.8}$  до  $\text{Ca}_{1.0}\text{Mn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}$ .

Таким образом, при широких вариациях содержаний Ca и Mn в железных рудах, гематит-кальцитовых породах и браунитовых рудах сосредоточен преимущественно кальцит, а в гаусманнитовых рудах – марганцевый кальцит и родохрозит.

## ГЕНЕТИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ

Железные и марганцевые руды месторождения Ушкатын-III, так же как и руды других объектов Атасуйского рудного района, представляют собой гидротермально-осадочные образования (Каюпова, 1974; Митряева, 1979; Рожнов, 1982; Варенцов и др., 1993; Брусницын и др., 2020). Этот вывод подтверждается многочисленными геологическими и петрографическими данными и сейчас практически ни у кого не вызывает сомнений. Предполагается, что источником марганца, железа и некоторых других элементов служили гидротермальные растворы, просачивающиеся в морской бассейн по зонам глубинных разломов. Накопление железо- и марганценосных отложений происходило на некотором удалении от зон поступления гидротерм в пределах относительно изолированных участков дна – в геоморфологических ловушках. Здесь в результате флуктуаций физико-химических параметров водной массы, вызванных периодическими изменениями гидротермальной активности и колебаниями уровня моря, происходила дифференциация металлов с последовательным осаждением сначала железа, затем марганца. Этот процесс регулярно прерывался, в результате чего образовывалась циклично построенная рудоносная пачка с чередованием рудных залежей и разделяющих их известняков (“фоновых” отложений). Непосредственно же к зонам глубинных разломов примыкают известняковые рифовые постройки, вмещающие гидротермальные барит-свинцовые руды, образование которых происходило либо синхронно с железо- и марганценосными осадками (Скрипченко, 1989), либо значительно позднее их (Каюпова, 1974; Митряева, 1979; Рожнов, 1982; Калинин, 1985).

В дальнейшем рудоносные отложения были преобразованы в процессе захоронения и низкоградного метаморфизма. Предыдущие исследователи отмечали, что руды “залегают в осадочных породах, измененных до стадии позднего эпигенеза (катагенеза), в ряде участков испытавших динамометаморфизм” (Варенцов и др., 1993, с. 59). Максимальные температура и давление катагенеза оцениваются значениями 200–250 °C и 1–2 кбар (Логвиненко, Орлова, 1987; Япаскурт, 1999). Полученные нами данные согласуются с этими выводами. Так, исходно глинистые прослои в известняках рудоносной пачки замещены мусковит-фенгитом, кварцем и альбитом, иногда с клинохлором и K–Mg смектитом (сапонитом?). Эти же минералы, но в других количественных соотношениях развиваются и в сингенетичных с рудоносными отложениями апобазальто-

вых пропилитах. Главные минералы здесь представлены альбитом, железистым клинохлором, кварцем, кальцитом и мусковит-фенгитом. Такие ассоциации типичны для метапелитов и метабазитов, метаморфизованных в условиях пренит-пумпеллитовой фации (200–320 °С, 1–4 кбар) или низкой ступени зеленосланцевой фации – мусковит-стильпномелан-хлоритовой субфации (320–450 °С, 1–7 кбар) (Liou et al., 1985; Бушмин, Глебовицкий, 2008; Bucher, Grapes, 2011). Однако температура порядка 450 °С для месторождения Ушкатын-III представляется явно завышенной. По минеральному составу изученные марганцевые руды близки к металлоносным метаосадкам других регионов, для которых  $P$ – $T$  параметры метаморфизма (метагенеза) определены несколькими независимыми способами и находятся в интервалах  $T = 200$ – $300$  °С,  $P = 1$ – $3$  кбар (Cabella et al., 1991; Lucchetti, 1991; Flohr, Huebner, 1992; Marescotti, Frezzotti, 2000; Брусницын, 2013, 2015). Видимо, и для месторождения Ушкатын-III температура  $250 \pm 50$  °С и давление  $2 \pm 1$  кбар наиболее адекватно соответствуют условиям постседиментационных преобразований металлоносных отложений.

Минералогическое изучение слабометаморфизованных пород позволяет реконструировать ключевые особенности фазового состава исходных осадков и характер их постседиментационных изменений. Для железных и марганцевых руд месторождения Ушкатын-III главные результаты подобных исследований сводятся к следующим.

1. Преимущественное концентрирование железа и марганца в рудах в составе гематита, браунита и гаусманнита указывает на изначальное накопление металлов в форме оксидов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ , как это чаще всего имеет место в современном океане. Реликты исходно-осадочных оксидов марганца в изученных рудах иногда устанавливаются в виде включений в брауните. Последующие преобразования осадков протекали при  $P$ – $T$  параметрах, одинаковых для всех пород месторождения. Поэтому наблюдаемое разнообразие минералогии руд здесь обусловлено неодинаковым составом металлоносных отложений. Многочисленные исследования показали, что при одних и тех же температурах и давлениях образование различных минеральных ассоциаций в железно- и марганценосных отложениях контролируется окислительно-восстановительной обстановкой литогенеза, которая в свою очередь во многом зависит от содержания в породах реакционноспособного органического вещества (ОВ) (Roy, 1981; Dasgupta, 1997; Abs-Wurmbach, Peters, 1999; Konhauser, 2007; Брусницын, 2007, 2013).

Деструкция ОВ при захоронении осадков создает восстановительную обстановку (с низкой  $f_{\text{O}_2}$  и высокой  $f_{\text{CO}_2}$ ). В таких условиях исходные оксиды марганца замещаются родохрозитом, гаусманнитом и силикатами  $\text{Mn}^{2+}$ , среди которых особенно важен тефроит как индикатор низкой фугитивности кислорода. Наоборот, отсутствие ОВ способствует поддержанию окислительных условий (с высокой  $f_{\text{O}_2}$  и низкой  $f_{\text{CO}_2}$ ), при которых оксиды марганца трансформируются в браунит – минерал  $\text{Mn}^{3+}$ , являющийся в марганценосных отложениях главным маркером высокой фугитивности кислорода (рис. 5). Браунит может сосуществовать с гаусманнитом, но для этого необходимы экстремально высокие содержания марганца в рудах. Браунит редко ассоциирует с марганцевыми карбонатами, особенно с родохрозитом. Для этого необходимы высокие концентрации в поровых растворах одновременно и углекислоты, и свободного кислорода, что лишь изредка реализуется в локальных участках породы. Еще более редко встречается ассоциация браунита с тефроитом. Ее стабильность ограничивается как фугитивностью кислорода, так и соотношениями марганца и кремния в породах. В целом же “восстановленные” и “окисленные” фации метаморфизованных марганценосных отложений, как правило, хорошо индивидуализированы по минеральному составу и обычно пространственно разобщены. Переходные между ними разновидности встречаются редко. Именно это и наблюдается на месторождении Ушкатын-III, где гаусманнитовые и браунитовые руды отчетливо различаются по минеральному составу, и каждый из них слагает самостоятельные пласты или их крупные фрагменты.

Показательно, что родохрозит сконцентрирован преимущественно в “восстановленных” гаусманнитовых, а не в “окисленных” браунитовых рудах, где главным карбонатом, так же как и во вмещающих известняках, является кальцит. Участие же в образовании родохрозита углекислоты, вырабатываемой при микробном разложении ОВ, а в образовании кальцита – углекислоты, растворенной в морской воде, в данном случае подтверждено результатами изотопного анализа углерода карбонатов (Брусницын и др., 2020).

Таким образом, гаусманнитовые (с тефроитом и родохрозитом) и браунитовые руды являются литифицированными аналогами металлоносных отложений, исходно накапливавших марганец в оксидной форме, но различавшихся по содержанию органического вещества. Взаимоотношения между двумя типами руд определяются реакцией:



Расход кислорода на окисление ОВ смещает равновесие вправо и способствует замещению браунита на гаусманнит и тефроит. Признаки этого процесса зафиксированы в рудах месторождения Ушкатын-III. Обратный же переход в обстановках, изолированных от атмосферного кислорода, практически нереален.

Как видно на диаграмме  $\lg f_{\text{O}_2} - T$  (рис. 5), линия гематит-магнетитового буфера расположена ниже линий большинства реакций с участием минералов марганца. Поэтому гематит может ассоциировать практически со всеми минералами марганца, а гематитовые руды и гематит-кальцитовые породы могут слагать единые залежи как с гаусманнитовыми, так и с браунитовыми рудами.

2. Характерной чертой слабометаморфизованных отложений является широкое развитие в них водосодержащих силикатов. В марганцевых рудах месторождения из 32 силикатов 22 содержат воду, в том числе 10 минералов – более 10 мас. %  $\text{H}_2\text{O}$ . Среди них породообразующие и ведущие второстепенные минералы со структурами типа серпентина, хлорита и стильпноелана: кариопилит, фриделит, пеннантит, клинохлор, шамозит и парсеттенсит. Образование этих минералов происходит за счет изначально присутствовавшего в осадках гидратированного силикатного субстрата – смектитов, тонкодисперсного Mn–Si вещества (геля?) и т.п. Реликты такого протолита местами сохраняются в рудах в виде включений сапонита и скоплений стекловатой фазы – неотокиита. Кроме того, петрографические наблюдения показывают, что в условиях низкоградного метаморфизма кристаллизация тефроита, марганцевых гумитов, родонита и гранатов происходит преимущественно в результате замещения ими силикатной матрицы (неотокиита, кариопилита, фриделита и т.п.) и значительно реже – в ходе реакций кварца с родохрозитом или кварца с оксидами марганца. На это, в частности, указывает постоянная ассоциация перечисленных минералов с кариопилитом и фриделитом. Причем скопления тефроита и марганцевых гумитов, как правило, локализованы либо непосредственно внутри кариопилитовых и/или фриделитовых обособлений, либо на их границе с карбонатами или гаусманнитом. Аналогичным образом наблюдаемые в некоторых разновидностях руд тесные срастания браунита с фриделитом свидетельствуют об участии силикатного протолита в образовании, по крайней мере, части браунита.

3. Количество главных и второстепенных минералов как в гаусманнитовых, так и в браунитовых рудах относительно невелико. Тем не менее, минеральные ассоциации в каждом из типов руд варьируют от слоя к слою, а также в пределах одного слоя. Причин тому несколько. Прежде всего, это небольшие послынные изменения химического состава пород. Однако даже при близких соотношениях содержаний Mn, Ca, Si, Fe, Mg, Al и некоторых других элементов руды могут быть сложены различными минеральными ассоциациями, причем сочетания одних и тех же минералов могут изменяться на очень ограниченном пространстве – в пределах миллиметров или первых

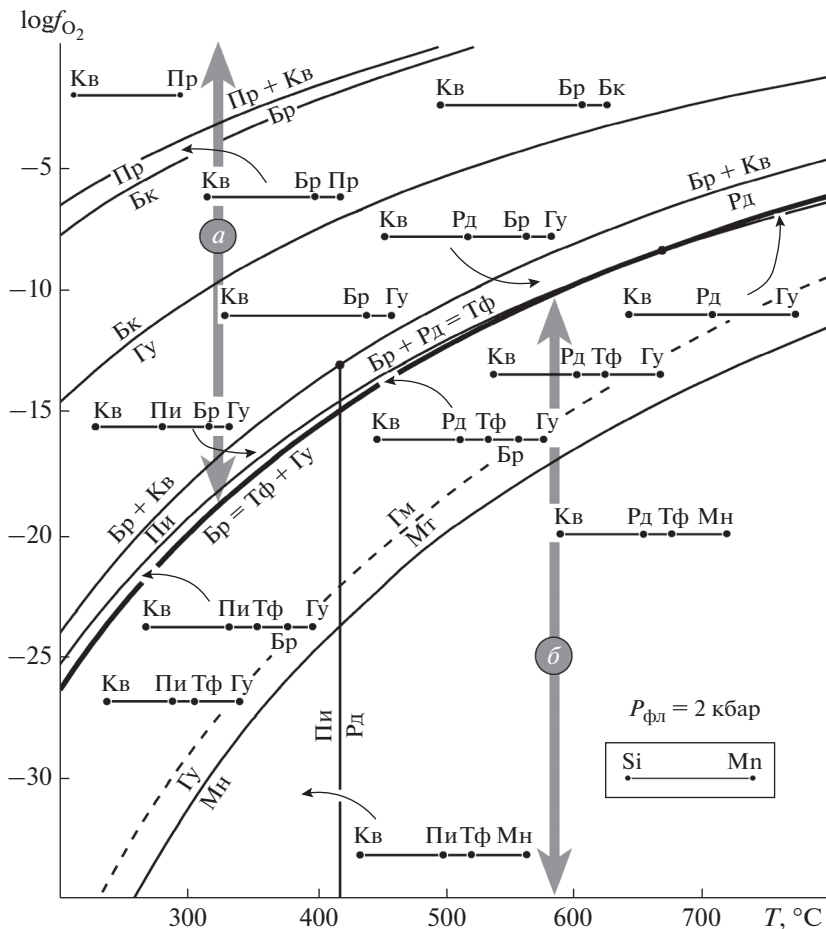


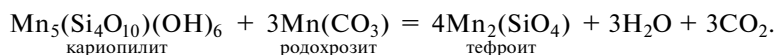
Рис. 5.  $T$ – $\lg f_{O_2}$  диаграммы минеральных равновесий в системе Mn–Si (по Брусницыну, 2007, с дополнениями).

Пр – пиролюзит, Бк – биксбиит, Гу – гаусманнит, Мн – манганозит, Бр – браунит, Рд – родонит, Пи – пироксмангит, Тф – тейфроит, Кв – кварц, Гм – гематит, Мт – магнетит. Жирной линией выделена линия моновариантного равновесия браунита с тейфроитом и гаусманнитом ( $Br = Tф + Гу$ ), разграничивающая поля стабильности “окисленных” (содержащих браунит) и “восстановленных” (содержащих тейфроит) ассоциаций марганцевых пород. Границы этих полей отмечены серыми стрелками (а) и (б) соответственно. Пунктиром показана линия гематит-магнетитового буфера.

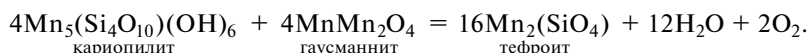
Fig. 5.  $T$ – $\lg f_{O_2}$  diagrams for system Mn–Si (according to Brusnitsyn, 2007, with additions). Minerals: Пр – pyrolusite, Бк – bixbyite, Гу – hausmannite, Мн – manganisite, Бр – braunite, Рд – rhodonite, Пи – pyroxmangite, Тф – tephroite, Кв – quartz, Гм – hematite, Мт – magnetite.

сантиметров. Наблюдаемый в таких рудах набор минеральных ассоциаций невозможно адекватно отразить на единой диаграмме состав–парагенезис. Это означает, что минеральные равновесия здесь контролируются также и интенсивными факторами, локально меняющимися от места к месту, в данном случае – неодинаковыми концентрациями в поровых растворах углекислоты и кислорода. Например, в гаусманнитовых рудах

увеличение концентрации  $\text{CO}_2$  способствует стабилизации ассоциаций родохрозита с кариопилитом, а снижение — появлению вместо нее ассоциаций тефроита с родохрозитом или тефроита с кариопилитом:

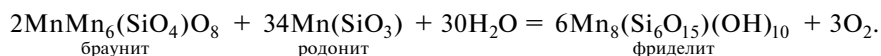


В этих же рудах увеличение концентрации  $\text{O}_2$  делает устойчивой ассоциацию кариопилита с гаусманнитом, а снижение — ассоциацию тефроита с гаусманнитом и тефроита с кариопилитом:



Вместе с тем, все шесть перечисленных выше ассоциаций установлены в одних и тех же образцах изученных руд. Это свидетельствует о неоднородном распределении  $\text{CO}_2$  и  $\text{O}_2$  в поровом растворе из смежных участков породы и о мозаичном (по Д.С. Коржинскому, 1957) характере минеральных равновесий в объеме рудных пластов или их фрагментов.

Точно так же в браунитовых рудах при высокой концентрации  $\text{O}_2$  стабильной является ассоциация браунита с родонитом, а при низкой — ассоциации браунита с фриделитом и родонита с фриделитом:



Однако все три ассоциации нередко присутствуют совместно, что отражает локальные флуктуации концентраций кислорода в поровом растворе.

В свою очередь разные концентрации  $\text{CO}_2$  и  $\text{O}_2$  в поровом растворе могут быть вызваны неравномерным содержанием в исходных отложениях оксидов железа и марганца, органического вещества, глинистых минералов или иных гидратированных фаз, различной пористостью пород, наличием в них плохо проницаемых экранов-протекторов и т.п.

Отметим также, что в условиях низких температур протекание химических процессов ограничивается и кинетическими факторами, из-за чего не все реакции реализуются до конца. Поэтому, возможно, часть наблюдаемых минеральных ассоциаций являются метастабильными. Кроме того, устойчивость некоторых минералов может дополнительно определяться присутствием в их составе элементов-примесей, например Al и Mg в кариопилите и фриделите. В результате всего этого минеральный состав марганцевых руд на микроуровне представляет собой мозаичный набор лишь локально уравновешенных ассоциаций, что в целом довольно типично для слабометаморфизованных отложений разного состава.

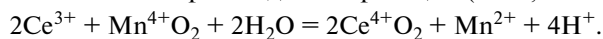
4. В изученных породах широко развиты аутигенные минералы натрия — альбит, эгирин, натронамбулит, натриевые парсеттенсит и баннистерит. Для их образования требуется повышенное содержание Na в твердом веществе осадка и/или высокая концентрация этого элемента в поровых растворах. Судя по геологическим и петрографическим данным, привнос Na в рудоносную толщу из каких-либо внешних источников практически невероятен. Этот элемент изначально присутствовал в осадках. Накопление Na в металлоносных отложениях могло осуществляться, например, в составе бернессита  $\text{Na}(\text{Mn}^{3+}\text{Mn}_4^+\text{O})_8 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , смектитов или захороненной морской воды, которая удерживалась в осадке благодаря водоупорным экранам-протекторам (слоям глины и т.п.). Не исключено также, что иловые или даже придонные (?) воды обладали повышенной соленостью. В пользу этого косвенно свидетельствует наличие в породах минералов, содержащих Cl, Li, B, Sr и Ba, — фриделита, натронамбулита, марганцевых аксинитов, стронцианита и барита.

5. В железных и особенно в марганцевых рудах установлено большое число акцессорных минералов (табл. 1). Среди них широко представлены минералы, содержащие В, F, S, V, Cu, Zn, As, Sr, Ag, Sb, Te, Ba, Hg, Pb и редкоземельные элементы (РЗЭ). Особо отметим присутствие в рудах Mn–Zn и Mn–Pb минералов – цинксодержащих гаузманныта и якобсита, гетеролита, кентролита и пиробелонита.

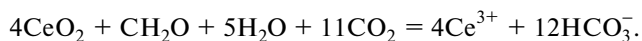
Равномерное распределение акцессорных минералов в объеме рудных тел, тесные сингенетичные сростания их с главными минералами железа и марганца, наличие Mn–Zn и Mn–Pb фаз свидетельствуют о синхронном накоплении Fe, Mn, Zn, As, Ba, Pb и других элементов в металлоносных осадках. Обогащение руд редкими элементами может быть обусловлено как минимум двумя причинами. Во-первых, известно, что седиментогенные оксиды и гидроксиды  $Fe^{3+}$  и  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  являются прекрасными сорбентами многих микроэлементов, активно улавливающими их из морской воды (Nicholson, 1992; Tribouillard et al., 2006; Maynard, 2010). Во-вторых, в период формирования железо- и марганценосных отложений морская вода, скорее всего, была насыщена микроэлементами за счет активно протекающей гидротермальной деятельности. Таким образом, повышенные концентрации редких элементов в исходных осадках вполне закономерны.

Последующие захоронение и метаморфизм металлоносных отложений привели к мобилизации редких элементов с образованием ими самостоятельных фаз или вхождением в состав минералов марганца. Причем благодаря тому, что при постседиментационных процессах трех-, а тем более четырехвалентный марганец первичных оксидов является сильным окислителем, создаются благоприятные условия для кристаллизации минералов, содержащих окисленные формы S, As и V, – барита, арсенатов и ванадатов марганца. Кроме того, появляется возможность для образования оксидов и силикатов Zn и Pb. Сходные условия минералообразования отмечались и на других месторождениях, марганцевые руды которых содержат акцессорную минерализацию цветных металлов (Fronde, Baum 1974; Roy, 1981; Langban..., 1999; Brugger, Gieré, 2000; Holtstam, Mansfeld, 2001). Присутствие же в изученных нами рудах очень редкой вкрапленности сульфидов и их аналогов, видимо, связано с наличием в осадках органического вещества, стимулирующего локальное развитие сульфат-редукции.

Интересно присутствие в марганцевых рудах церианита-(Ce) и других минералов редкоземельных элементов. Образование церианита-(Ce) в данном случае объясняется окислением церия до  $Ce^{4+}$  марганцем исходных оксидов. Этот процесс реализуется согласно экспериментально воспроизведенной реакции (Ohta, Kawabe, 2001):



Протеканию данной реакции слева направо способствует слабощелочная среда минералообразования, типичная для карбонатсодержащих отложений. В результате этого церианит-(Ce) может сосуществовать с минералами  $Mn^{2+}$  (родохрозитом, тефроитом, фриделитом и др.). Преимущественная концентрация Ce в составе самостоятельной твердой фазы и тем самым удаление его из минералообразующей среды приводит к увеличению в составе реакционноспособных РЗЭ доли других элементов, прежде всего La и Nd. Это способствует образованию собственных минералов La и Nd – гаспарита-(La) и -(Nd), ретциана-(La) и -(Nd) и узкфилдита-(La) и -(Nd). Однако подобный сценарий возможен только при отсутствии в породе органического вещества. В противном случае будет происходить растворение церианита с восстановлением церия согласно реакции (Дубинин, 2006):



Таким образом, образование церианита и других минералов РЗЭ контролируется локальными соотношениями в породах лантаноидов, оксидов  $Mn^{4+}$  и органического вещества.



6. Наличие в основной массе железных и марганцевых руд аксессуарных минералов F, S, Zn, As, Sr, Ag, Sb, Te, Ba и Pb и тем более собственных Mn–Zn и Mn–Pb фаз роднит пластовые металлоносные отложения с жильными гидротермальными рудами цветных металлов. Более того, вмещающие залежи железных и марганцевых руд известняки содержат рассеянную вкрапленность сфалерита и галенита. То есть формирование всех отложений рудоносной пачки происходило в обстановке обогащения придонных вод микроэлементами, наиболее вероятным источником которых служили гидротермальные растворы. Все это дает основание считать железные и марганцевые руды месторождения Ушкатын-III парагенетически связанными с залегающими на одном с ними стратиграфическом уровне гидротермальными барит-свинцовыми рудами. Вслед за Н.С. Скрипченко (1989) мы полагаем, что на изученном месторождении все типы руд являются продуктами развития единой гидротермальной системы, они сформировались одновременно, но в разных структурно-фациальных зонах морского бассейна. Если бы барит-свинцовая минерализация была поздней по отношению к железной и марганцевой, как это предполагали первые исследователи месторождения (Каюпова, 1974; Митряева, 1979; Рожнов, 1982), то было бы трудно объяснить, почему обогащение редкими элементами происходило не вдоль отдельных тектонических нарушений, а по всему объему уже сформировавшейся рудоносной пачки.

Генетическая сопряженность руд железа, марганца и цветных металлов предполагается для многих месторождений гидротермально-осадочного происхождения (Roy, 1981; Langban..., 1999; Brugger, Gieré, 2000; Holtstam, Mansfeld, 2001; Papavassiliou et al., 2017). Считается, что марганцевые руды и руды цветных металлов являются продуктами эволюции единых гидротермальных систем: основная масса цветных металлов осаждается в сульфидной форме из высокотемпературных растворов на некоторой глубине от земной поверхности, а марганца – в оксидной форме из низкотемпературных растворов, достигших морского дна. При этом наличие сульфидных руд в подстилающих марганцевоносных отложения толщах нередко лишь гипотетично, так как на дневной поверхности они не обнажены. Для месторождения Ушкатын-III таких проблем нет, поскольку оно прекрасно вскрыто действующим карьером и плотной сетью разведочных скважин. В отличие от большинства других объектов, залежи барит-свинцовых, а также, по крайней мере, части железных и марганцевых руд здесь расположены на одном стратиграфическом уровне и в непосредственной близости друг от друга.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рудные залежи месторождения Ушкатын-III относятся к широко распространенным в природе слабометаморфизованным гидротермально-осадочным отложениям. Вместе с тем, по особенностям геологического строения это месторождение не имеет полных аналогов в других регионах. Минеральный состав главных марганцевых руд также специфичен. Помимо характерных для этого типа руд минералов (браунита, гаусманнита, родохрозита, кариопилита и др.) в них установлены разнообразные фазы Zn, As, Ba, Pb, P3Э и других редких элементов, а также минералы Mn–Zn и Mn–Pb (цинксодержащие гаусманнит и якобит, гетеролит, кентролит и пиробелонит). Пространственно-возрастные взаимоотношения между минералами свидетельствуют о синхронном накоплении Fe, Mn, Zn, As, Ba, Pb и других элементов в исходных металлоносных осадках и их последующем локальном перераспределении в процессе метаморфизма, приведшем к кристаллизации собственных фаз. Наличие минералов цветных металлов и бария роднит марганцевые руды с залегающими в непосредственной близости с ними барит-свинцовыми рудами. Вероятнее всего, оба этих типа руд формировались одновременно как продукты эволюции единой гидротермальной системы. Кроме того, состав марганцевых руд месторождения Ушкатын-III является убедительным

тельным свидетельством того, что образование многих силикатов марганца не требует высоких температур и давлений и может происходить уже на относительно ранних стадиях литогенеза, когда вмещающие породы сохраняют типично седиментогенно-диагенетические текстуры, структуры и хорошо сохранившиеся реликты микрофауны.

Авторы выражают благодарность председателю правления АО “Жайремский ГОК” (пос. Жайрем, Республика Казахстан) А.Ю. Бурковскому и геологам этого предприятия В.А. Волкову, О.А. Муратову, А.Н. Абдельмановой, Ж.Ж. Акимееву, К.А. Акшалаевой, А.С. Бурханову, Р.Б. Иваковой, Г.К. Турлыновой за содействие в реализации полевых работ. Исследования выполнены с использованием аналитических возможностей ресурсных центров Санкт-Петербургского государственного университета “Рентгенодифракционные методы исследования”, “Микроскопии и микроанализа” и “Геомодель”.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Брусницын А.И.* Ассоциации марганцевых минералов как индикаторы фугитивности кислорода при метаморфизме металлоносных отложений // *Геохимия*. **2007**. № 4. С. 345–363.
- Брусницын А.И.* Минералогия марганцевоносных метасадков Южного Урала. СПб.: СПбГУ, ООО “ИПК КОСТА”, **2013**. 160 с.
- Брусницын А.И.* Парнокское марганцевое месторождение, Полярный Урал: минералогия, геохимия и генезис руд. СПбГУ: Институт наук о Земле, **2015**. 116 с.
- Брусницын А.И., Кулешов В.Н., Садыков С.А., Перова Е.Н., Верещин О.С.* Изотопный состав ( $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta^{18}\text{O}$ ) и генезис марганценосных отложений месторождения Ушкатын-III, Центральный Казахстан // *Литология и полез. ископаемые*. **2020**. № 6. С. 522–548.
- 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) // *Геол. рудн. месторождений*. **1975**. № 1. С. 32–46.
- Бушмин С.А., Глебовицкий В.А.* Схема минеральных фаций метаморфических пород // *ЗРМО*. **2008**. № 2. С. 1–13.
- 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., Милановский Е.Е.* Фаменский рифтогенез на примере Казахстана и некоторых других регионов Евразии. Статья 1 // *Бюлл. МОИП. Отд. геол.* **1990**. № 4. С. 34–47.
- Дубинин А.В.* Геохимия редкоземельных элементов в океане. М.: Наука, **2006**. 359 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) / *Вулканогенно-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). Алма-Ата: Наука, **1974**. 232 с.
- Коржинский Д.С.* Физико-химические основы анализа парагенезисов минералов. М.: Изд-во АН СССР, **1957**. 184 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.
- Логвиненко Н.В., Орлова Л.В.* Образование и изменение осадочных пород на континенте и в океане. Л.: Недра, **1987**. 237 с.
- Минералы: справочник* / Под ред. Н.Н. Смоляниновой. М.: Наука, **1992**. Т. IV. Вып. 2. 662 с.
- Митряева Н.М.* Минералогия барито-цинково-свинцовых руд месторождений Атасуйского района. Алма-Ата: Наука, **1979**. 219 с.
- Пеков И.В.* Новые минералы: где их открывают // *Соросовский образовательный журн.* **2001**. № 5. С. 65–74.
- Рожнов А.А.* О геолого-генетических особенностях марганцевого оруденения западной части Джайльминской мульды и месте марганцевого оруденения в ряду проявлений железа и по-

лиметаллов района / Марганцевые месторождения СССР. Отв. ред. Д.Г. Сапожников. М.: Наука, 1967. С. 311–324.

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.

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

Шерба Г.Н. Некоторые особенности изучения месторождений атасуйского типа // Изв. АН КазССР. Сер. геол. 1964. № 5. С. 15–33.

Шерба Г.Н. Месторождения атасуйского типа // Геол. рудн. месторождений. 1967. № 5. С. 106–114.

Янаскурт О.В. Предметаморфические изменения осадочных пород в стратисфере. Процессы и факторы. М.: ГЕОС, 1999. 260 с.

### Mineralogy of Iron and Manganese Ores of the Ushkatyn-III Deposit, Central Kazakhstan

A. I. Brusnitsyn<sup>a, \*</sup>, E. N. Perova<sup>a</sup>, O. S. Vereshchagin<sup>a</sup>, S. N. Britvin<sup>b, \*\*</sup>,  
N. V. Platonova<sup>c, \*\*\*</sup>, and V. V. Shilovskikh<sup>d, \*\*\*\*</sup>

<sup>a</sup>*Saint Petersburg State University, Department of Mineralogy,  
Saint Petersburg, Russia*

<sup>b</sup>*Saint Petersburg State University, Department of Crystallography,  
Saint Petersburg, Russia*

<sup>c</sup>*Research Center for X-ray Diffraction Studies, Saint Petersburg State University,  
Saint Petersburg, Russia*

<sup>d</sup>*Research Centre for Geo-Environmental Research and Modeling (GEOMODEL),  
Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia*

\**e-mail: a.brusnitsin@spbu.ru*

\*\**e-mail: sergei.britvin@spbu.ru*

\*\*\**e-mail: natalia.platonova@spbu.ru*

\*\*\*\**e-mail: spbu.geomodel@gmail.com*

The Ushkatyn-III in Central Kazakhstan belongs to the weakly metamorphosed hydrothermal-sedimentary ore deposit of the Atasu type. For such objects, an association of stratabound bodies of iron-manganese and so-called polymetallic (lead-zinc and barite-lead) ores is typical. There are iron, manganese and barite-lead ores occurring in Ushkatyn-III. Ores are located in Upper Devonian limestones. Iron ores are composed of hematite, calcite and quartz. Two mineralogical types of manganese ores are distinguished: braunite and hausmannite ones. Hausmannite ores are composed of hausmannite, rhodochrosite, calcite, tephroite, sonolite, alleghanyite, and friedelite. Braunite ores are composed of braunite, calcite, quartz, albite, rhodonite, friedelite, and rhodochrosite. The mineral composition of these ores was formed during transformation of metalliferous sediments under  $P \approx 2$  kbar at  $T \approx 250$  °C. Initially, deposits accumulated iron and manganese in form of oxides and hydroxides of  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ . Organic matter controlled the nature of post-sedimentary processes. Braunite ores were formed under oxidizing conditions, while hausmannite ores were formed under reducing ones. Hydrated silicates – caryopilite, friedelite, pennantite, clinocllore, chamosite, and parsettensite are indicators of the low temperatures of metamorphism. There is large number of accessory minerals found in iron and manganese ores. Among them, there are represented minerals containing B, F, S, V, Cu, Zn, As, Sr, Ag, Sb, Te, Ba, Hg, Pb and rare earth elements. Numerous Mn–Zn and Mn–Pb phases have been found here – zinc-bearing hausmannite and jacobsonite, hetaerolite, kentrolite and pyrobelonite. The spatial-age relationships between minerals indicate the synchronous accumulation of Fe, Mn, Zn, As, Ba, Pb, and other elements in the primary metalliferous sediments, with their subsequent local redistribution during metamorphism, which led to crystallization of their phases. Presence of minerals of non-ferrous metals and barium makes manganese ores related to the baryte-lead ores occurring in the immediate vicinity to them. Most likely, both of these types of ores were formed simultaneously as products of the evolution of a single hydrothermal system.

*Keywords:* minerals of iron and manganese ores, metal-bearing sediments, metamorphism, hydrothermal-sedimentary deposits

## REFERENCES

- 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. Miner.* **1999**. Vol. 2. P. 45–68.
- Bailey S.W.* Summary of recommendations of the AIPEA nomenclature committee. *Canad. Miner.* **1980**. Vol. 18. P. 143–150.
- Bucher K., Grapes R.* Petrogenesis of Metamorphic Rocks. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, **2011**. 428 p.
- Brugger J., Giere R.* Origin and distribution of some trace elements in metamorphosed Fe–Mn deposits, Val Ferrera, Eastern Swiss Alps. *Canad. Miner.* **2000**. Vol. 38. P. 1075–1101.
- Brusnitsyn A.I.* Associations of Mn-bearing minerals as indicator of oxygen fugacity during the metamorphism of metalliferous deposits. *Geochim. Inter.* **2007**. Vol. 45. P. 345–363.
- Brusnitsyn A.I.* Mineralogy of Manganese-bearing metasediments of the South Urals. Saint Petersburg: IPK KOSTA, **2013**. 160 p. (in Russian).
- Brusnitsyn A.I.* Parnok manganese Deposit, Polar Urals: mineralogy, geochemistry and genesis. Saint Petersburg: Institute of Earth Sciences, **2015**. 116 p. (in Russian).
- Brusnitsyn A.I., Kuleshov V.N., Sadykov S.A., Perova E.N., Vereshchagin O.S.* Isotopic composition ( $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta^{18}\text{O}$ ) and genesis of Mn-bearing sediments in the Ushkatyn-III deposit, Central Kazakhstan. *Lithol. Miner. Resour.* **2020**. Vol. 55. N 6. P. 445–467.
- Bushmin S.A., Glebovitsky V. A.* Scheme of mineral facies of metamorphic rocks. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)* **2008**. N 2. P. 1–13 (in Russian).
- Buzmakov E.I., Shibrík V.I., Rozhnov A.A., Sereda V.Ya., Radchenko N.M.* Stratiform ferromanganese and base metal deposits in the Ushkatyn ore field (central Kazakhstan). *Geol. Ore Deposits.* **1975**. N 1. P. 32–46 (in Russian).
- Cabella R., Gaggera L., Lucchetti G.* Isothermal-isobaric mineral equilibria in braunite-, rhodonite-, johannsenite-, calcite-bearing assemblages from Northern Apennine metacherts (Italy). *Lithos.* **1991**. Vol. 27. P. 149–154.
- Dasgupta S.* P–T–X relationships during metamorphism of manganese-rich sediments: current status and future studies. In: *Manganese mineralization: geochemistry and mineralogy of terrestrial and marine deposits*. *Geol. Soc. Spec. Publ.* London, **1997**. N 19. P. 327–337.
- Dubinín A.V.* Geochemistry of Rare Earth Elements in the Ocean. Moscow: Nauka, **2006**. 359 p. (in Russian).
- Flohr M.J.K., Huebner J.S.* Mineralogy and geochemistry of two metamorphosed sedimentary manganese deposits, Sierra-Nevada, California, USA. *Lithos.* **1992**. Vol. 29. P. 57–85.
- FrondeL C., Baum J.* Structure and mineralogy of the Franklin zinc-iron-manganese deposit, New Jersey. *Econom. Geol.* **1974**. Vol. 69. P. 157–180.
- Holtstam D., Mansfeld J.* Origin of a carbonate-hosted Fe–Mn–(Ba–As–Pb–Sb–W) deposit of Langban-type in central Sweden. *Miner. Deposita.* **2001**. Vol. 36. P. 641–657.
- Kalinin V.V.* Metamorphism of manganese and ferromanganese ores in the Ushkatyn group deposits (Central Kazakhstan). In: *Geology and Geochemistry of Manganese*. Ed. Varentsov I.M. Moscow: Nauka, **1982**. P. 122–127 (in Russian).
- Kalinin V.V.* Complex ferromanganese and zinc-lead-barite ores in the Ushkatyn group deposits (Central Kazakhstan). In: *Volcanosedimentary and Hydrothermal Manganese Deposits*. Ed. Vitovskaya I.V. Moscow: Nauka, **1985**. P. 5–64 (in Russian).
- Kalinin V.V., Rozhnov A.A., Buzmakov E.I., Sereda V.Ya., Shchibrík V.I.* Mineral composition of ores and genetic peculiarities of the Ushkatyn ore field. In: *Manganese Ore Formation in the Soviet Union*. Ed. Sapozhnikov D.G. Moscow: Nauka, **1984**. P. 131–137 (in Russian).
- Kayupova M.M.* Mineralogy of Iron and Manganese Ores in Western Atasu: Central Kazakhstan. Alma-Ata: Nauka, **1974**. 232 p. (in Russian).
- Konhauser K.* Introduction to geomicrobiology. Blackwell Publishing, **2007**. 425 p.
- Korobkin V.V., Buslov M.M.* Tectonics and geodynamics in the western part of the Central Asian foldbelt: Paleozooids of Kazakhstan). *Geol. Geoph.* **2011**. N 12. P. 2032–2055 (in Russian).
- Korzhinsky D.S.* Physical and chemical bases of analysis of mineral parageneses. Moscow: Acad. Sci. USSR, **1957**. 184 p.
- Langban, the Mines, their Minerals, History and Explorers. Eds. Holtstam D., Langhof J. Stockholm: Raster Forlag, **1999**. 215 p.
- Liou J.G., Maruyama S., Cho M.* Phase equilibria and mineral parageneses of metabasites in low-grade metamorphism. *Miner. Mag.* **1985**. Vol. 49. P. 321–333.
- Logvinenko N.V., Orlova L.V.* Genesis and transformation of sedimentary rocks on the continent and in the ocean. Leningrad: Nedra, **1987**. 237 p. (in Russian).

- Lucchetti G.* Tephroite from Val Graveglia metacherts (Liguria, Italy): mineral data and reaction for Mn-silicates and Mn–Ca-carbonates. *Eur. J. Miner.* **1991**. Vol. 3. P. 63–68.
- Maresch W.V., Mottana A.* The pyroxmangite-rhodonite transformation for the  $MnSiO_3$  composition. *Contrib. Miner. Petrol.* **1976**. Vol. 55. P. 69–79.
- Marescotti P., Frezzotti M.L.* Alteration of braunite ores from Eastern Liguria (Italy) during syntectonic veining processes: mineralogy and fluid inclusions. *Eur. J. Miner.* **2000**. Vol. 12. P. 341–356.
- Maynard J.B.* The chemistry of manganese ores through time: a signal of increasing diversity of earth-surface environment. *Econ. Geol.* **2010**. Vol. 105. P. 535–552.
- Minerals: Handbook. Ed. Smolyaninova N.N. Moscow: Nauka, 1992. Vol. IV. Iss. 2. 662 p. (in Russian).
- Mitryaeva N.M.* Mineralogy of Barite-Zinc-Lead Ores in Deposits of the Atasu Region. Alma-Ata: Nauka, **1979**. 219 p. (in Russian).
- Nicholson K.* Contrasting mineralogical-geochemical signatures of manganese oxides: guides to metallogenesis. *Econ. Geol.* **1992**. Vol. 87. P. 1253–1264.
- Ohta A., Kawabe I.* REE(III) adsorption onto Mn dioxide (d-MnO<sub>2</sub>) and Fe oxyhydroxide: Ce(III) oxidation by  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **2001**. Vol. 65. N 5. P. 695–703.
- Papavassiliou K., Voudouris P., Kanellopoulos C., Glasby G., Alfieris D., Mitsis I.* New geochemical and mineralogical constraints on the genesis of the Vani hydrothermal manganese deposits at NW Milos island, Greece: comparison with the Aspro Gialoudi deposits and implications for the formation on the Molos manganese mineralization. *Ore Geol. Rev.* **2017**. Vol. 80. P. 594–611.
- Peacor D.R., Essen E.J.* Caryopilite – a member of the friedelite rather than the serpentine group. *Amer. Miner.* **1980**. Vol. 65. P. 335–339.
- Pekov I.V.* New minerals: where they are discovered. *Soros Ed. J.* **2001**. N 5. P. 65–74 (in Russian).
- Roy S.* Manganese Deposits. London: Academic Press, **1981**. 520 p.
- Rozhnov A.A.* Geological-genetic features of manganese mineralization in the western part of the Zhailminskaya depression and position of manganese mineralization in iron and polymetal ore occurrences of the region. In: *Manganese Ore Deposits in the Soviet Union*. Ed. Sapozhnikov D.G. Moscow: Nauka, **1967**. P. 311–324 (in Russian).
- Rozhnov A.A.* Comparative characteristics of manganese deposits of the Atasuysky and Nikopol-chiatursky types. In: *Geology and Geochemistry of Manganese*. Ed. Varentsov I.M. Moscow: Nauka, **1982**. P. 116–121 (in Russian).
- Shcherba G.N.* Some features of studying of the Atasu-type deposits. *Proc. Acad. KazSSR, Ser. Geol.* **1964**. N 5. P. 15–33 (in Russian).
- Shcherba G.N.* The Atasu-type deposits. *Geol. Ore Deposits.* **1967**. N 5. P. 106–114 (in Russian).
- Shchepalkina N.V., Pekov I.V., Chukanov N.V., Biagioni C., Pasero M.* Crystal chemistry and nomenclature of rhodonite-group minerals. *Miner. Mag.* **2019**. Vol. 83. P. 829–835.
- Skripchenko N.S.* Prediction of non-ferrous metal deposits in sedimentary rocks. Moscow: Nedra, **1989**. 207 p. (in Russian).
- Tribovillaed N., Algeo T.J., Lyons T., Riboulleau A.* Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: an update. *Chem. Geol.* **2006**. Vol. 232. P. 12–32.
- Varentsov I.M., Veimarn A.B., Rozhnov A.A., Shibrik V.I., Soklova A.L.* Geochemical model of the formation of manganese ores in the Famennian riftogenic basin in Kazakhstan (main components, rare earth and trace elements). *Lithol. Miner. Resour.* **1993**. N 3. P. 56–79 (in Russian).
- Veimarn A.B., Milanovskii E.E.* The Famennian riftogenesis: Example from Kazakhstan and some other regions in Eurasia: Communication I. *Bull. Moscow Soc. Naturalists, Dep. Geol.* **1990**. N 4. P. 34–47 (in Russian).
- Vereshchagin O.S., Britvin S.N., Perova E.N., Brusnitsyn A.I., Polekhovskiy Y.S., Shilovskikh V.V., Bucharov V.V., van der Burgt A., Cuchet S., Meisser N.* Gasparite-(La), La(AsO<sub>4</sub>), a new mineral from Mn ores of the Ushkatyn-III deposit, Central Kazakhstan, and metamorphic rocks of the Wannu glacier, Switzerland. *Amer. Miner.* **2019**. Vol. 104. P. 1469–1480.
- Yapaskurt O.V.* Premetamorphic transformations of sedimentary rocks in the stratosphere. Processes and factors. Moscow: GEOS, **1999**. 260 p. (in Russian).