

Научная статья

УДК 553.32+235.47

DOI: 10.37102/0869-7698_2023_230_04_8

EDN: RPCQAQ

Кремнисто-родохрозитовые породы Сихотэ-Алиня

В.Т. Казаченко , Е.В. Перевозникова

Валентин Тимофеевич Казаченко

доктор геолого-минералогических наук, главный научный сотрудник
Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Владивосток, Россия
vkazachenko@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-5331-499X>

Елена Валериевна Перевозникова

кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник
Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Владивосток, Россия
elena_valper@yandex.ru
<https://orcid.org/0000-0003-4805-3833>

Аннотация. Стратифицированное положение кремнисто-родохрозитовых пород Сихотэ-Алиня, сменяющих марганцевосиликатные породы (сложенные главным образом силикатами Mn) за пределами контактовых ореолов крупных гранитоидных массивов в меловое палеогеновое время, указывает на их первично осадочную природу. Обнаружение кремнисто-родохрозитовых пород – протолитов марганцевосиликатных пород триасовой кремневой формации Сихотэ-Алиня имеет определяющее значение для понимания генезиса последних. Одинаковое положение этих образований в разрезе триасовых отложений Таухинского и Самаркинского террейнов свидетельствует о синхронном накоплении исходных богатых Mn осадков в едином осадочном бассейне. Залегание в радиоларитах, а также обогащение кремнисто-родохрозитовых пород органическим веществом указывает на их образование в результате восстановительного диагенеза обогащенных гидроксидами Mn, глинистым и органическим веществом кремнистых илов биогенного происхождения.

Присутствие включений органического вещества объясняет не только исключительно двухвалентную форму Mn, но и широкое распространение в кремнисто-родохрозитовых и их контактово-метаморфизованных (в меловое время) аналогах – марганцевосиликатных породах разнообразных самородных элементов и интерметаллических соединений.

Ключевые слова: кремнисто-родохрозитовые породы, марганцевосиликатные породы, спессартин-кварцевые породы, минералогия, Сихотэ-Алинь

Для цитирования: Казаченко В.Т., Перевозникова Е.В. Кремнисто-родохрозитовые породы Сихотэ-Алиня // Вестн. ДВО РАН. 2023. № 4. С. 108–127. http://dx.doi.org/10.37102/0869-7698_2023_230_04_8.

Благодарности. Авторы выражают благодарность Ж.А. Щеке и Г.Б. Молчановой (ДВГИ ДВО РАН) за определение химического состава пород и минералов, а также рецензентам и научному редактору журнала за конструктивные замечания и ценные предложения. Авторы признательны другим сотрудникам редакции журнала, труд которых способствовал повышению качества этой публикации.

Финансирование. Федеральный бюджет.

Original article

Siliceous-rhodochrosite rocks of the Sikhote-Alin

V.T. Kazachenko, E.V. Perevoznikova

Valentin T. Kazachenko

Doctor of Sciences in Geology and Mineralogy, Chief Researcher
Far East Geological Institute, FEB RAS, Vladivostok, Russia
vkazachenko@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-5331-499X>

Elena V. Perevoznikova

Candidate of Sciences in Geology and Mineralogy, Senior Researcher
Far East Geological Institute, FEB RAS, Vladivostok, Russia
elena_valper@yandex.ru
<https://orcid.org/0000-0003-4805-3833>

Abstract. The stratified position of siliceous-rhodochrosite rocks of the Sikhote-Alin, replacing manganese-silicate (composed mainly of Mn-silicates) rocks outside the contact large granitoid massifs of Cretaceous-Paleogene age, indicates their primary sedimentary nature. The discovery of siliceous-rhodochrosite rocks – protoliths of manganese-silicate rocks of the Triassic chert formation of the Sikhote-Alin is of crucial importance for understanding the genesis of the latter. The same position of these formations in the section of Triassic deposits of the Taukha and Samarka terranes indicates the synchronous accumulation of enriched with Mn original sediments in a single sedimentary basin. The occurrence in radiolarites, as well as the enrichment of siliceous-rhodochrosite rocks with organic matter, indicates their formation as a result of the reductive diagenesis of siliceous silts enriched with Mn hydroxides, clay and organic matter of biogenic origin.

The presence of organic matter inclusions explains not only the exclusively divalent form of Mn, but also the widespread occurrence in siliceous-rhodochrosite and their contact-metamorphosed (in Cretaceous-Paleogene time) analogues – manganese-silicate rocks of various native elements and intermetallic compounds.

Keywords: siliceous-rhodochrosite rocks, manganese-silicate rocks, spessartite-quartz rocks, mineralogy, the Sikhote-Alin

For citation: Kazachenko V.T., Perevoznikova E.V. Siliceous-rhodochrosite rocks of the Sikhote-Alin. *Vestnik of the FEB RAS.* 2023;(4):108-127. (In Russ.). http://dx.doi.org/10.37102/0869-7698_2023_230_04_8.

Acknowledgments. The authors are grateful to J.A. Scheka and G.B. Molchanova (DVGI FEB RAS) for determining the chemical composition of rocks and minerals, as well as to the reviewers

and the scientific editor of the journal for constructive comments and valuable suggestions. The authors are grateful to the other editorial staff of the journal, whose work contributed to improving the quality of this publication.

Funding. The federal budget.

Введение

Особенностью Сихотэ-Алиня, отмечавшейся многими исследователями при изучении металлогении этой крупной геологической структуры, является распространение богатых или обогащенных Mn геологических образований различного генезиса и возраста [1, 2].

Наиболее значительные концентрации Mn характерны для Самаркинского и Таухинского террейнов Сихотэ-Алиня. В этих структурах распространены кремнисто-родохрозитовые породы (недостаточно хорошо изученные в отношении запасов Mn, но по его содержанию и минеральной форме соответствующие рудам), а также их контактово-метаморфизованные аналоги, представляющие собой ценный ювелирно-поделочный или поделочный материал – марганцевосиликатные породы (или так называемые родониты). Особый интерес к богатым или обогащенным Mn образованиям Сихотэ-Алиня связан с присутствием в них сопутствующей Au-Ag-Pd-Pt минерализации [3].

Кремнисто-родохрозитовые породы почти повсеместно преобразованы в марганцевосиликатные. Их находки в Сихотэ-Алине представляют большую редкость и не охарактеризованы в геологической литературе, за исключением кратких сведений, приведенных в предыдущих публикациях авторов [1]. Целью данной статьи является характеристика геологического положения, минералогических и генетических особенностей этих геологических образований на основе обобщения имевшихся и привлечения новых результатов исследований.

Методика исследований

Образцы для изготовления шлифов и аншлифов и пробы для аналитических исследований отбирались штучным методом. Пробоподготовка проводилась по стандартной методике с использованием дробилок и истирателей. После дробления материал пробы истирался до состояния пудры и подвергался квартованию. Определение содержания порообразующих элементов проводили по стандартной методике силикатного анализа (аналитик Ж.А. Щека, лаборатория аналитической химии, ДВГИ ДВО РАН). Навеска пробы составляла 100 мг. Перед кислотным разложением навеска помещалась в платиновые тигли и сплавлялась с 600 мг соды в муфельной печи при температуре 980 °С.

Анализы минералов проводили в аншлифах на рентгеноспектральном микроанализаторе и электронном микроскопе с энергодисперсионной приставкой. Для обеспечения электропроводимости применяли графитовое напыление. Анализы на рентгеноспектральном микроанализаторе JXA8100 с тремя волновыми спектрометрами и энергодисперсионным спектрометром INCAx-sight выполнены в ДВГИ ДВО РАН при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе 1×10^{-8} А. В качестве стандартов использованы чистые металлы, зерна минералов (исследованные

другими методами), а также набор эталонов, поставляемых фирмой «Agar Scientific» (Великобритания). Прочие анализы сделаны в Центре коллективного пользования Национального научного центра морской биологии им. А.В. Жирмунского ДВО РАН методом аналитической растровой электронной микроскопии с помощью РЭМ EVO 40XVP фирмы «Carl Zeiss» (Германия), оснащенного энергодисперсионным рентгеновским спектрометром INCA Energy с «безазотным» полупроводниковым детектором («Oxford Instruments», Великобритания). Измерения проводили при ускоряющем напряжении 20 кВ. Расчеты выполняли с помощью программного комплекса ЭД спектрометра по стандартной методике, предусматривающей приведение концентраций элементов к величинам, в сумме составляющим 100 %.

Геологическое положение и условия залегания кремнисто-родохрозитовых пород

В Сихотэ-Алине известны юрские стратиформные железомарганцевые (Центральный Сихотэ-Алинь и Наданьхада-Алинь) и раннемеловые жильные марганцевые проявления (Центральный Сихотэ-Алинь) [4]. Однако наиболее значительное накопление Mn происходило в среднем–позднем триасе в осадках, представленных в нынешнем виде спессартин-кварцевыми, кремнисто-родохрозитовыми, марганцевосиликатными и силикатно-магнетитовыми породами и рудами триасовой кремневой формации. Триасовая кремневая формация известна в Сихотэ-Алине в виде крупных блоков в осадочных породах юрского и раннемелового олистостромовых комплексов Самаркинского (и его аналога – Наданьхада-Бикинского) и Таухинского террейнов (рис. 1). Она сложена кремнями, кремневыми аргиллитами, аргиллитами и алевроаргиллитами [6]. Местами (в центральной и в северной частях Сихотэ-Алиня) в составе формации присутствуют прослои известняков, мергелей, глинистых и кремнистых известняков. Нижняя часть формации сложена «глинисто-кремнистой» толщей (оленок–средний анизий), обогащенной прослоями углеродистых разностей пород и перекрытой «кремневой» толщей светло-серых плитчатых кремней. В основании последней присутствует горизонт яшм (верхний анизий – ладинский ярус) мощностью более 3 м. Выше лежащие кремни относятся к карнию и норию. Во время юрской и меловой аккреций фрагменты триасовой кремневой формации были включены в состав крупных геологических структур Сихотэ-Алиня – Самаркинского и Таухинского террейнов соответственно.

Кремнисто-родохрозитовые, марганцевосиликатные, силикатно-магнетитовые породы и руды слагают стратифицированные линзообразные и пластовые тела в основании «кремневой» толщи триасовой кремневой формации. Вместе с яшмами они образуют единую рудоносную пачку или сменяют друг друга по простиранию пород. На поверхности их выходы, группирующиеся в серии протяженных линейных зон, параллельных простиранию вмещающих пород, маркируют выходы смятого в складки рудоносного горизонта. Некоторые зоны прослежены по простиранию на расстоянии не менее 4,5–6,5 км (рис. 2). На некоторых интервалах таких зон марганцевосиликатные породы и силикатно-магнетитовые руды залегают в спессартин-кварцевых породах (рис. 3), в некоторых отношениях близких к яшмам. Так же, как и яшмы, они представляют собой метаморфизованные, окрашенные (в коричневый цвет) кремнистые и глинисто-кремнистые породы

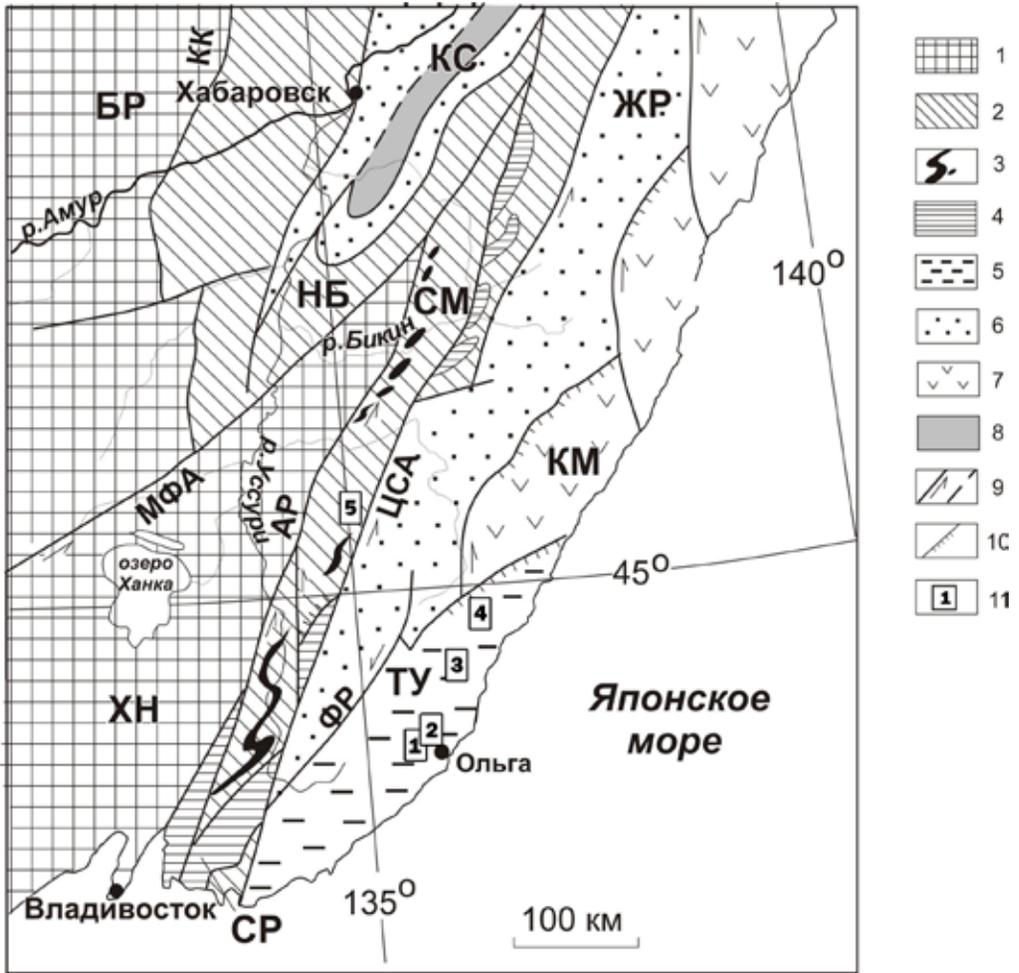


Рис. 1. Положение изученных объектов в Сихотэ-Алине (тектоническая основа – по А.И. Ханчуку [5] с небольшими изменениями).

1 – массивы Ханкайский (ХН), Буреинский (БР); 2 – юрские террейны (фрагменты аккреционных призм): СМ – Самаркинский, НБ – Наданьхада-Бикинский; 3 – калиновские габброиды (девон?); 4 – Украинско-Сергеевский террейн (СР) и его фрагменты, включенные в структуры юрской аккреционной призмы и испытавшие вместе с ними цикл син- и постаккреционных преобразований; 5–8 – меловые террейны-фрагменты: 5 – неокомовской аккреционной призмы (ТУ – Таухинский), 6 – приконтинентального спредингового турбидитового бассейна (ЖР – Журавлевско-Амурский), 7 – баррем-альбской островодужной системы (КМ – Кемский), 8 – альбской аккреционной призмы (КС – Киселевско-Маноминский); 9 – левые сдвиги, в том числе: КК – Куканский, АР – Арсеньевский, МФА – Мишань-Фушуньский (Алчанский), ЦСА – Центральный Сихотэ-Алинский, ФР – Фурмановский; 10 – надвиги; 11 – изученные площади с выходами триасовых контактово-метаморфизованных металллоносных осадков и месторождения: 1 – Широкопаднинская площадь и Белогорское магнетитовое месторождение, 2 – Мокрушинская площадь, 3 – Высокогорская площадь, 4 – Садовая площадь и месторождения Дальнегорской группы (полиметаллические и боросиликатное), 5 – Горная площадь

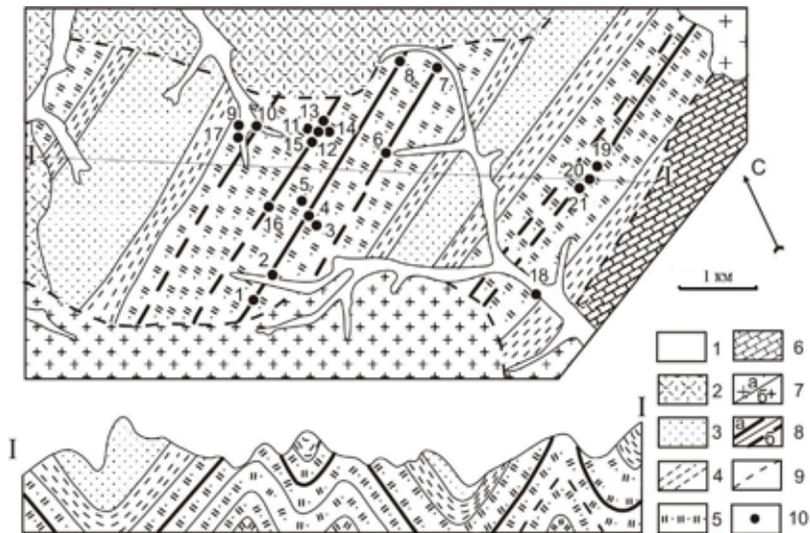


Рис. 2. Схема геологического строения Широкопадинской марганценовой площади (по Ф.И. Ростовскому и др., 1981, с изменениями и дополнениями*). 1 – четвертичные отложения, 2 – вулканы Восточно-Сихотэ-Алинского вулканогенного пояса, 3 – песчаниковая толща ($K_1?$), 4 – пелит-алевролитовая толща с горизонтами туффитов, кремнистых пород и песчаников (J_{2-3}), 5 – кремнисто-глинистая толща среднего-позднего триаса, 6 – карбон-пермские отложения, 7 – граниты Владимирского (а) и Широкопадинского (б) массивов, 8 – марганценовый горизонт: а – установленное местоположение, б – предполагаемое, 9 – разрывные нарушения, 10 – установленные выходы марганценового горизонта (рудопоявления) и их номера

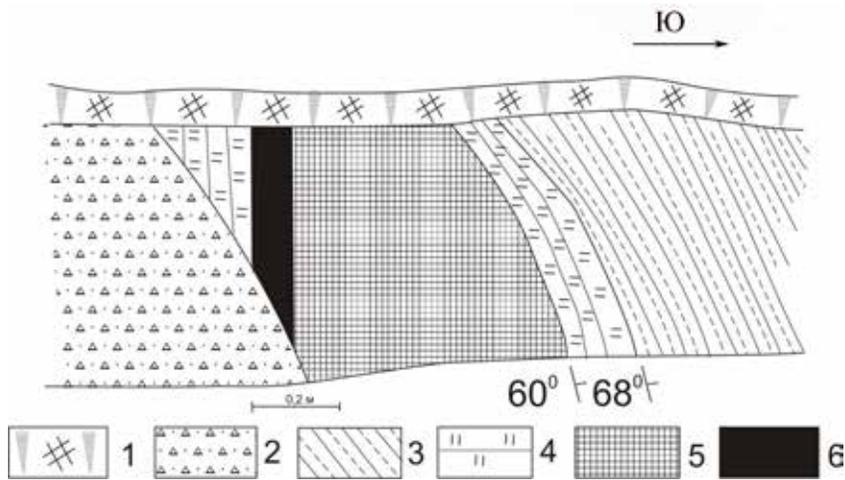


Рис. 3. Характер залегания и строение рудоносной пачки на Широкопадинской площади Ольгинского района (рудопоявление 19) (цит. по: [1] с дополнениями и изменениями). 1 – почвенно-растительный слой, 2 – делювий, 3 – кремнисто-глинистые породы, 4 – спессартин-кварцевые породы, 5 – марганцевосиликатные (метаморфизованные кремнисто-родохрозитовые) породы, 6 – силикатно-магнетитовые руды

*Ростовский Ф.И., Мельник В.Г., Лысюк А.Ф. и др. Геологическое строение и полезные ископаемые бассейнов рек Аввакумовки, Ольги и Тимофеевки: отчет Ольгинской партии о результатах геологической съемки и поисков масштаба 1 : 50 000. В 2 т. Владивосток, 1981. Место хранения – Российский федеральный геологический фонд.

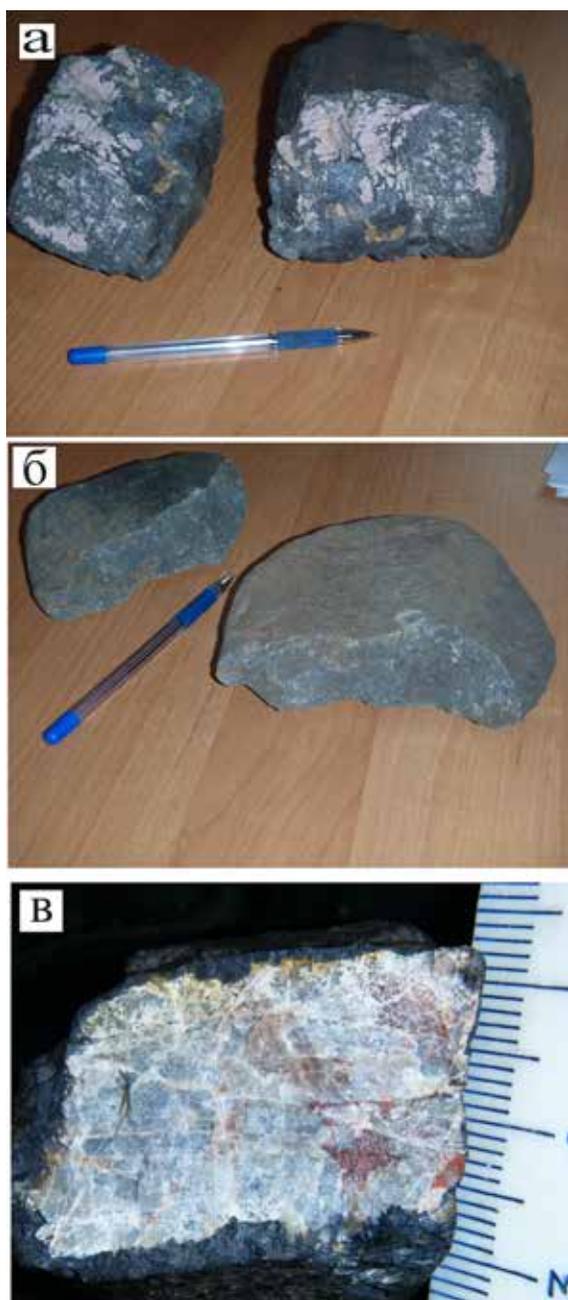


Рис. 4. Металлоносные породы триасовой кремневой формации Сихотэ-Алиня: марганцевосиликатные породы (частично окисленные вдоль трещин и с поверхности образцов) (а) и тальк-магнетитовые руды (б) Широкопаднинской площади Ольгинского рудного района, а также кремнисто-родохрозитовые породы (в) Высокогорской площади Кавалеровского рудного района с признаками перераспределения родохрозита (розоватый) вдоль трещин в кремнистом веществе (темно-серое) в результате воздействия гидротермальных растворов (черные каемки вокруг образца сложены оксидами марганца экзогенной природы)

микрозернистой структуры, но обогащены восстановленным до двухвалентного состояния Mn.

В марганцевосиликатных породах (рис. 4, а) преобладают родонит, пироксмангит, спессартин и кварц. Распространены пирофанит, тефроит, манганактинолит, марганцовистые разновидности клинопироксена и амфибола куммингтонит-грюнеритового ряда. Реже встречаются манганпиросмалит, алабандин, манганаксинит, гельвин, родохрозит, Ва-содержащий флогопит, гиалофан, цельзиан, магнетит, графит и другие минералы. Содержание MnO в марганцевосиликатных породах достигает 47 масс.%. Марганцевосиликатные породы содержат акцессорную минерализацию в виде разнообразных соединений Th, U, REE, Ni, Co и других металлов [3]. Силикатно-магнетитовые руды (рис. 4, б) представлены тонко- и мелкокристаллическими разностями тальк-магнетитового, тальк-хлорит-магнетитового, амфибол-магнетитового и хлорит-магнетитового составов с плохо сохранившейся слоистой текстурой. В них присутствуют сингенетические микровключения касситерита, ильменита, титанита, шеелита, ксенотима, монацита, бадделеита, торианита, уранинита, куларита, барита, арсенидов и сульфоарсенидов Ni и Co и других минералов [3]. Силикатно-магнетитовые руды содержат 49,26–91,37 масс.%(FeO+Fe₂O₃), обогащены Mn (до 0,82 масс.% MnO) и Sn (до 0,65 масс.% SnO₂) [1]. Спессартин-кварцевые породы представляют собой метаморфизованные

радиоляриты на глинистом цементе или кремнисто-глинистые породы, окрашенные в коричневый цвет многочисленными мельчайшими кристаллами спессартина и пирофанита. Силикатно-магнетитовые руды, марганцевосиликатные и спессартин-кварцевые породы, расположенные в стратиграфической колонке над «глинисто-кремнистой» толщей, обогащены Au, Ag, Pt и Pd. Они содержат минералы благородных металлов и широкий спектр самородных элементов и интерметаллидов.

Осадочные породы юрского и раннемелового олистостромовых комплексов Самаркинского (и его аналога – Наданьхада-Бикинского) и Таухинского террейнов, вмещающие рудоносный горизонт, почти повсеместно в разной степени метаморфизованы. В Таухинском террейне контактовый метаморфизм осадочных пород, связанный с гранитоидными массивами Восточно-Сихотэ-Алинского вулканогенного пояса, происходил в позднем мелу – палеогене. В Самаркинском террейне они были метаморфизованы в раннемеловое время при формировании крупных гранитоидных тел Хунгари-Татибинского комплекса. Кремнисто-родохрозитовые породы встречаются исключительно за пределами контактовых ореолов или на значительном удалении от крупных гранитоидных массивов (на участках с невысокой степенью метаморфизма).

На Горной (Малиновский рудный район Самаркинского террейна) и Садовой (Дальнегорский рудный район Таухинского террейна) площадях, отличающихся относительно высокой степенью контактового метаморфизма, кремнисто-родохрозитовые породы практически повсеместно превращены в марганцевосиликатные.

На Широкопаднинской площади по мере приближения к гранитам наблюдается смена кремней с дисперсным родохрозитом марганцевосиликатными породами, увеличивается степень кристалличности последних (вплоть до образования средне- и крупнокристаллических разновидностей у контактов с гранитами), возрастает степень перекристаллизации кремней (вплоть до образования кварцитов), а в углеродистых разновидностях пород появляется графит. В глинистых и кремнисто-глинистых породах широкое распространение получает биотит, а углеродистые пелиты местами превращены в мусковит-хиастолит-кордиеритовые роговики. На Широкопаднинской площади (Ольгинский рудный район Таухинского террейна) кремнисто-родохрозитовые породы превращены в марганцевосиликатные на значительном расстоянии от кромки Широкопаднинского массива. Они сохранились только в разной степени перекристаллизованном и частично замещенном силикатами Mn состоянии только в ее северо-восточной части. В зонах повышенной трещиноватости, секущих марганценосный горизонт, пластовые тела кремнисто-родохрозитовых пород при метаморфизме были преобразованы в штокверкоподобные системы марганцевосиликатных пород [1]. На Высокогорской площади (Кавалеровский рудный район Таухинского террейна) с невысокой степенью метаморфизма вмещающих пород из богатых марганцем образований триасовой кремневой формации встречаются только кремнисто-родохрозитовые породы.

Результаты

Кремнисто-родохрозитовые породы Широкопаднинской площади имеют бледно-розовую окраску и представляют собой кремни, насыщенные криптокристаллическим родохрозитом. Карбонат сильно загрязнен непрозрачным

пылевидным веществом. Кремнисто-родохрозитовые породы в разной степени перекристаллизованы вдоль существовавших ранее систем микротрещин, и их первоначальное состояние наблюдается лишь в реликтовых участках. Вследствие перекристаллизации образовались многочисленные разнонаправленные прожилковидные зонки, сложенные родохрозитом и зернистым кварцем. В наиболее мощных из них на отдельных участках присутствует родонит. В кремнисто-родохрозитовых породах встречаются обогащенные родохрозитом или мельчайшими (зародышевыми) кристаллами спессартина маломощные прослои глинисто-кремнистых пород, в том числе радиоляритов на глинистом цементе. Иногда скопления кристаллов спессартина приурочены к контактам кремнисто-родохрозитовых и присутствующих в них прослоев кремнисто-глинистых пород. Зародыши кристаллов спессартина загрязнены непрозрачным веществом. В кремнисто-родохрозитовых породах встречаются микроскопические чешуйки хлорита, рассеянные кристаллы титанита и апатита, отдельные кристаллы, гнезда и прожилки родонита. Кремнисто-родохрозитовые породы на Широкопаднинской площади, по результатам определения состава одной пробы, содержат (масс.%) 32,30 SiO₂, 0,06 TiO₂, 1,04 Al₂O₃, 0,60 Fe₂O₃, 4,80 FeO, 23,12 MnO, 4,50 MgO, 9,90 CaO, 0,07 Na₂O, 0,06 K₂O, 1,70 H₂O, 21,20 CO₂, 0,09 P₂O₅ (Σ = 99,44).

В неравномерно перекристаллизованных кремнисто-родохрозитовых породах и присутствующих в них спессартинсодержащих прослоях обнаружены мельчайшие включения разнообразных акцессорных минералов (табл. 1). В кремнисто-родохрозитовых породах встречаются касситерит, халькопирит, галенит, джирит, акантит, самородное серебро и промежуточные члены герсдорфит-кобальтинового ряда. Для джирита, очень редкого минерала, образующегося в низкотемпературных или даже экзогенных условиях, указывалась формула Cu_{1,5-1,6}S, однако Международной минералогической ассоциацией (ИМА) утверждена формула

Состав минералов кремнисто-родохрозитовых

№	O	Si	Ti	Al	Fe	Mn	Ca	Co	Ni	Cu	Pb	Zn	Sb	As
1	—	0,44	—	—	5,79	—	—	—	—	1,42	—	56,51	—	—
2	0,76	0,36	—	—	0,96	2,33	—	—	—	70,91	—	—	—	—
3	0,72	0,28	—	—	0,30	2,37	—	—	—	73,13	—	—	—	—
4	6,65	0,17	—	—	4,30	2,90	—	10,94	18,80	—	—	—	—	41,56
5	5,00	—	—	—	1,69	0,95	—	23,35	9,80	—	—	—	—	41,34
6	18,41	4,84	—	0,48	2,1	2,82	1,56	—	—	2,92	52,72	0,77	—	—
7	3,57	1,35	—	—	1,61	2,74	0,40	—	—	—	1,83	87,66	—	—
8	5,14	1,15	—	—	1,84	2,50	0,51	—	—	—	7,50	1,24	—	—
9	39,85	17,70	—	10,64	2,58	21,47	7,15	—	—	—	—	—	—	—
10	35,97	7,11	25,42	0,58	10,65	18,22	—	—	—	—	—	—	—	—
11	4,43	1,31	—	0,31	4,42	—	—	—	—	28,03	—	7,78	—	—
12	7,59	6,79	—	—	—	—	—	—	—	—	74,72	—	—	—
13	0,82	1,38	—	—	—	—	—	—	42,23	—	—	—	7,05	49,85
14	—	0,76	—	—	28,11	0,56	—	—	—	—	—	—	—	71,42
15	7,76	2,47	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
16	1,90	0,84	—	—	0,48	—	—	—	—	—	—	94,57	—	—
17	2,00	1,22	—	—	1,49	0,29	—	—	93,92	—	—	—	—	—

Примечание. Прочерк — не обнаружено. Кроме того, присутствуют: в № 8 — 1,37 Sn, в № 12 — 1,32 Se, в родохрозитовых породах.

Cu_8S_5 , соответствующая составу $Cu_{1,6}S$. Джирит Широкопаднинской площади представлен крайними составами ряда $Cu_{1,5-1,6}S$: $Cu_{1,5}S$ (или Cu_3S_2) и $Cu_{1,6}S$ (или Cu_8S_5) (см. табл. 1). В этих породах обнаружены также экзогенные минералы, в том числе котунит, мендипит и неизвестный ранее минерал с идеальной формулой $Pb_3(SO_3)Cl_4 \cdot H_2O$, являющийся сернистым аналогом (по составу) редкого в природе орландита $Pb_3(SeO_3)Cl_4 \cdot H_2O$. Характерно, что этот минерал, как и орландит из Италии (Vassu Locci mine), содержит изоморфную примесь Cu и Zn [7].

В кремнисто-родохрозитовых породах, кроме того, найдены мельчайшие выделения минералов, образование которых связано с восстановительным низкотемпературным метаморфизмом в присутствии органического вещества. К таким минералам относятся самородный цинк, иногда с примесью Pb , и самородный висмут с примесью Pb , Zn , Sn (см. табл. 1) (иногда вместо цинка присутствует Cd).

В спессартинсодержащих прослоях иногда встречаются пирофанит, торианит $(Th_{0,77}U_{0,23})O_2$, фторapatит, монацит, Ag - или Se -содержащий галенит, сфалерит, станин, касситерит, арсенопирит, леллингит, никелин, акантит, самородное серебро, а также комплекс минералов, формировавшихся в резко восстановительных условиях, – купроаурид $Cu_{1,01}(Au_{0,83}Ag_{0,16})_{0,99}$, самородный никель, самородный цинк (см. табл. 1) и разнообразные интерметаллические соединения Sn , Ni , Cu и Zn .

На Высокогорской площади кремнисто-родохрозитовые породы, наблюдавшиеся в виде пласта мощностью 0,5–0,8 м в светло-серых кремнях, внешне надежно отличаются от последних слабым розовым оттенком и присутствием обильных продуктов экзогенного разложения родохрозита – оксидов и гидроксидов марганца и железа черной, желтой и красноватой окраски (рис. 4, в). Они представляют собой кремни, насыщенные криптокристаллическим родохрозитом или содержащие агрегаты из мельчайших дендритоподобных кристаллов этого минерала (рис. 5, а).

Таблица 1

пород Широкопаднинской площади, масс. %

S	Cl	Ag	Sn	Bi	Σ	Минерал	Формула
33,32	–	–	–	–	97,48	Сфалерит	$(Zn_{0,89}Fe_{0,08})_{0,97}S_{1,03}$
24,31	–	–	–	–	99,63	Джирит	$(Cu_{7,67}Fe_{0,12})_{7,79}S_{5,21}$ или $(Cu_{2,95}Fe_{0,05})_{3,00}S_{2,00}$
22,49	–	–	–	–	99,29	Джирит	$Cu_{8,08}S_{4,92}$
16,35	–	–	–	–	101,67	Герсдорфит	$(Ni_{0,61}Co_{0,35})_{0,96}As_{1,06}S_{0,98}$
18,13	–	–	–	–	100,26	Кобальтин	$(Co_{0,71}Ni_{0,30})As_{0,98}S_{1,01}$
2,96	13,47	–	–	–	103,05	$Pb_3(SO_3)Cl_4 \cdot H_2O$	$(Pb_{2,60}Cu_{0,47}Zn_{0,12})_{3,19}(S_{0,94}O_3)Cl_{3,87} \cdot H_2O$
–	–	–	–	–	99,16	Цинк	$Zn_{0,99}Pb_{0,01}$
–	–	–	–	79,20	100,45	Висмут	$Bi_{0,85}Pb_{0,08}Zn_{0,04}Sn_{0,03}$
–	–	–	–	–	99,39	Спессартин	$(Mn_{1,91}Ca_{0,87}Fe_{0,14})_{2,92}(Al_{1,92}Fe_{0,08})_{2,00}Si_{3,08}O_{12}$
–	–	–	–	–	97,95	Пирофанит	$(Mn_{0,63}Fe_{0,36})_{0,99}(TiO_3)_{1,01}$
28,13	–	–	25,91	–	100,32	Станин	$Cu_{2,03}(Fe_{0,37}Zn_{0,55})_{0,92}Sn_{1,01}S_{4,04}$
8,32	–	–	–	–	98,74	Галенит	$Pb_{1,13}(S_{0,82}Se_{0,05})_{0,87}$
–	–	–	–	–	101,33	Никелин	$Ni_{1,00}(As_{0,92}Sb_{0,08})_{1,00}$
1,29	–	–	–	–	102,14	Леллингит	$Fe_{1,01}(As_{1,91}S_{0,08})_{1,99}$
–	–	89,14	–	–	99,37	Серебро	$Ag_{1,00}$
–	–	–	–	–	97,79	Цинк	$Zn_{1,00}$
–	–	–	–	–	98,92	Никель	$Ni_{1,00}$

№ 1–8 – кремнисто-родохрозитовые породы, в № 9–17 – спессартинсодержащие прослои в кремнисто-

В кремнисто-родохрозитовых породах Высокогорской площади присутствуют многочисленные мельчайшие включения рудных минералов, органики (рис. 5, б), микроскопические чешуйки хлорита, кристаллы титанита и апатита. Во многих случаях наблюдаются признаки перераспределения родохрозита под влиянием флюидной фазы, выражающиеся в присутствии прожилков этого минерала (см. рис. 5, б) и в изменении его состава. Первичный родохрозит содержит заметное количество кальцитового минерала (5–12 мол.%), беден Mg (0–3 мол.% $MgCO_3$) и отличается отсутствием Fe (табл. 2). Родохрозит, испытавший перекристаллизацию и перераспределение, характеризуется высоким содержанием Mg (10–21 мол.% $MgCO_3$) и Fe (до 20 мол.% $FeCO_3$) и низким – Ca (1–9 мол.% $CaCO_3$). В сростаниях с ним присутствуют мельчайшие включения халькопирита и тетраэдрита. Кроме того, эти минералы часто образуют сростания друг с другом. Иногда халькопирит содержит включения тетраэдрита или периферические части его зерен частично замещены этим минералом.

Тетраэдрит, как правило, совсем не содержит As. Он отличается непостоянным составом, главным образом в отношении содержаний Zn и Fe. Встречаются разновидности: богатая Fe, иногда совсем не содержащая Zn, и богатая Zn, в том числе не содержащая Fe (см. табл. 2). Кроме этих минералов были обнаружены барит, стибнит, ковеллин, самородное Ag, а также экзогенные пиролюзит, халькозин и англезит. Анализ стибнита при хорошей сумме плохо пересчитывается на теоретическую формулу. Кремнисто-родохрозитовые породы содержат многочисленные округлые включения органического вещества (см. рис. 5, б). В ассоциации с органическим веществом встречается соединение Cu_2Zn .

Характерной особенностью кремнистых пород, вмещающих кремнисто-родохрозитовый пласт на Высокогорской площади, является присутствие мельчайших включений органического вещества, редкоземельных минералов – монацита и ксенотима (табл. 3), пирротина, разнообразных самородных элементов и интерметаллических соединений. В самородном состоянии обнаружены Al, Sn, Fe, Pb и Cu. Интерметаллиды представлены соединениями,

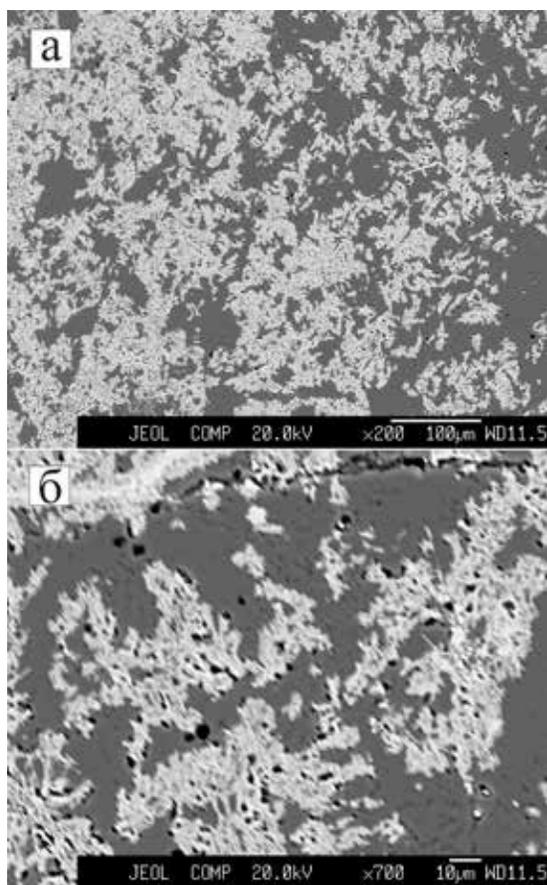


Рис. 5. Структурные особенности кремнисто-родохрозитовых пород. а – дендритоподобные образования родохрозита (светло-серый) в кремнистом веществе (темно-серое) с многочисленными мельчайшими включениями рудных минералов (белые точки) и органического вещества (черные точки), б – то же (увеличено)

Таблица 2

Состав минералов кремнисто-родохрозитовых пород Высокогорской площади, масс. %

№	O	Al	Si	Fe	Mn	Mg	Ca	K	Cu	S	Zn	Sb	Ba	Σ	Минерал	Формула
1	31,31	-	0,44	-	43,73	-	1,70	-	-	-	-	-	-	77,18	Карбонат	(Mn _{0,95} Ca _{0,05}) _{1,00} CO ₃
2	33,92	-	0,20	-	39,96	0,58	4,23	-	-	-	-	-	-	78,88	Карбонат	(Mn _{0,85} Ca _{0,15} Mg _{0,02}) _{1,06} CO ₃
3	33,83	-	0,37	0,78	38,54	0,39	2,38	-	-	-	-	-	-	76,29	Карбонат	(Mn _{0,89} Ca _{0,07} Mg _{0,02} Fe _{0,02}) _{1,00} CO ₃
4	33,34	-	0,24	1,94	39,11	0,29	3,61	-	-	-	-	-	-	78,53	Карбонат	(Mn _{0,84} Ca _{0,11} Mg _{0,01} Fe _{0,04}) _{1,00} CO ₃
5	31,66	-	-	10,11	28,70	4,53	0,27	-	-	-	-	-	-	75,27	Карбонат	(Mn _{0,58} Ca _{0,01} Mg _{0,21} Fe _{0,20}) _{1,00} CO ₃
6	32,98	-	-	-	35,37	1,99	2,77	-	-	-	-	-	-	73,10	Карбонат	(Mn _{0,81} Ca _{0,09} Mg _{0,10}) _{1,00} CO ₃
7	-	-	-	29,17	1,11	-	-	-	33,78	34,89	-	-	-	98,94	Халькопирит	Cu ₁ Fe _{0,98} S _{2,03}
8	-	-	-	2,83	1,11	-	-	-	37,59	25,83	4,46	28,96	-	101,22	Тетраэдрит	(Cu _{19,82} Zn _{2,28} Fe _{1,68} Co _{0,24} Sb _{2,40}) _{24,03} Sb _{7,97} S _{26,98}
9	-	0,26	0,35	6,31	1,42	-	-	-	36,98	25,41	-	29,49	-	100,24	Тетраэдрит	(Cu _{19,87} Fe _{3,86} Zn _{3,75} Sb _{8,27}) _{27,06}
10	-	-	0,79	1,27	-	-	-	-	36,34	24,7	6,28	27,79	-	97,17	Тетраэдрит	(Cu _{19,90} Zn _{3,35} Fe _{0,80} Sb _{7,95}) _{26,82}
11	-	-	0,23	-	0,80	-	-	-	36,99	24,66	7,09	27,71	-	98,01	Тетраэдрит	(Cu _{20,28} Zn _{3,78} Fe _{0,43} Sb _{7,94}) _{26,81}
12	2,74	-	-	0,68	4,07	-	-	-	35,59	24,11	6,32	26,86	-	100,37	Тетраэдрит	(Cu _{20,15} Zn _{3,48} Fe _{0,43} Sb _{7,94}) _{27,05}
13	24,89	-	-	-	1,35	-	-	-	-	13,71	-	-	58,60	98,55	Барит	Ba _{1,00} (SO ₄) _{1,00}
14	37,22	0,45	31,34	-	0,38	-	-	-	-	9,12	-	18,89	-	99,76	Стибит	Sb _{1,76} S _{3,24}
15	13,58	-	11,57	3,51	0,61	-	-	-	52,82	25,38	-	-	-	107,49	Ковеллин	Cu _{1,02} S _{0,98}
16	8,70	-	6,95	-	-	-	-	-	56,43	-	31,47	-	-	103,56	Cu ₂ Zn	Cu _{1,96} Zn _{1,05}
17	37,82	-	2,74	0,63	53,35	-	0,24	0,87	-	-	-	-	-	96,00	Пирролизит	(Mn _{0,95} K _{0,02} Na _{0,01} Ca _{0,01} Fe _{0,01}) _{1,00} O ₂

Примечание. Прочерк – не обнаружено. Кроме того, присутствуют: в № 8 – 0,44 Со, в № 14 – 0,75 Сl и 1,60 Na, в № 17 – 0,35 Na.

Таблица 3

Состав редкоземельных минералов в кремнях на контакте с кремнисто-родохрозитовыми породами, масс. %

№	O	Al	Si	Fe	Ca	P	Y	La	Ce	Nd	Gd	Dy	Σ	Минерал	Формула
1	39,94	0,81	12,89	-	0,68	9,52	-	7,56	17,47	8,29	-	-	97,71	Монацит	(Ce _{0,46} La _{0,19} Nd _{0,20} Ca _{0,05}) _{0,96} (PO ₄) _{1,10}
2	38,37	1,65	15,02	1,65	0,95	8,99	-	9,24	17,58	6,63	-	-	100,27	Монацит	(Ce _{0,45} La _{0,24} Nd _{0,17} Ca _{0,09}) _{0,95} (PO ₄) _{1,05}
3	41,77	1,36	3,37	1,54	0,96	13,77	26,8	-	-	3,28	4,03	4,03	101,90	Ксенотим	(Y _{0,71} Ca _{0,06} Dy _{0,06} Gd _{0,05} Er _{0,03} Sr _{0,03} Yb _{0,02}) _{0,97} (PO ₄) _{1,03}
4	41,4	1,26	3,50	1,43	0,98	13,42	26,71	-	-	3,07	4,36	4,36	102,16	Ксенотим	(Y _{0,71} Ca _{0,06} Dy _{0,06} Gd _{0,05} Er _{0,03} Sr _{0,04} Yb _{0,01} Ho _{0,01}) _{0,98} (PO ₄) _{1,02}

Примечание. Прочерк – не обнаружено. Кроме того, присутствуют: в № 1 – 0,26 К и 0,29 S, в № 2 – 0,19 К, в № 3 – 2,41 Ег, 1,52 Yb, 0,57 Sc и 0,52 Mg, в № 4 – 0,72 Ho, 2,38 Er, 1,57 Yb, 0,7 Sc и 0,66 Mg.

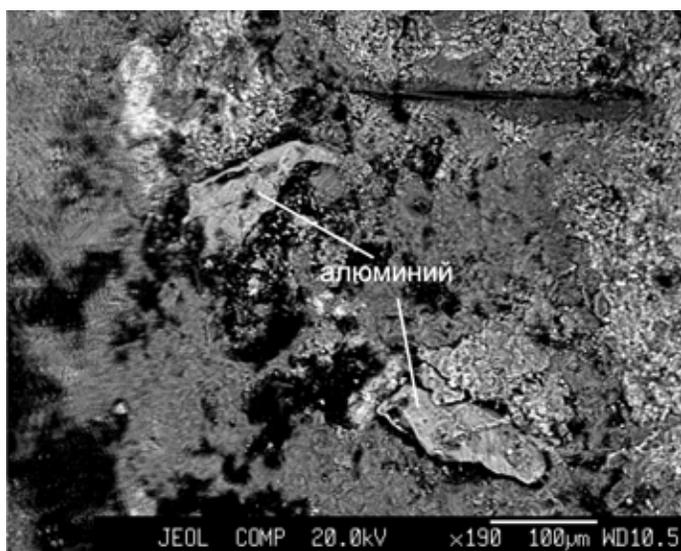


Рис. 6. Кристаллы самородного алюминия в гидротермально измененной кремнистой породе Высокогорской площади (фото естественной поверхности образца). Светло-серое – гидроксиды Mn, серое – кварц, черное – органика. В образце, кроме того, присутствуют самородные олово и железо. Вид в отраженных электронах

родная медь, как правило, обогащена оловом. Ее состав изменяется в небольших пределах. Самородное олово и самородное железо не содержат примесей других элементов (см. табл. 4). Интерметаллическое соединение $(\text{Cu,Ni})_2\text{Zn}$ является Ni-содержащей разновидностью соединения Cu_2Zn , обнаруженного в кремнисто-родохритовых породах Высокогорской площади (см. выше). Оно характеризуется небольшим содержанием никелевого минала (около 16 мол.%).

составы которых удовлетворительно пересчитываются на формулы $(\text{Cu,Ni})_2\text{Zn}$ и Cu_2Zn . Самородный Al, в отличие от других самородных элементов, присутствующих во вмещающих кремнисто-родохритовые тела породах, иногда образует относительно крупные кристаллы, различимые даже невооруженным глазом (рис. 6). Этот минерал, кроме Al, не содержит других элементов (табл. 4). Иногда в его кристаллах присутствуют мельчайшие округлые включения самородного Pb. Само-

Таблица 4

Состав самородных элементов и интерметаллидов в кремнях на контакте с кремнисто-родохритовыми породами, масс.%

№	O	Al	Si	Fe	Mn	S	Cu	Zn	Sn	Σ	Минерал	Формула
1	4,79	0,67	3,09	56,07	0,64	32,63	–	–	–	97,89	Пирротин	$\text{Fe}_{0,98}\text{S}_{1,00}$
2	1,84	95,69	0,42	–	–	–	–	–	–	97,95	Алюминий	$\text{Al}_{1,00}$
3	13,13	1,15	6,73	1,46	–	–	63,67	–	12,34	98,48	Медь	$\text{Cu}_{0,91}\text{Sn}_{0,09}$
4	7,99	1,84	3,63	1,00	1,72	–	74,44	–	11,56	102,18	Медь	$\text{Cu}_{0,92}\text{Sn}_{0,08}$
5	9,11	1,53	3,23	85,42	1,11	–	–	–	–	100,40	Железо	$\text{Fe}_{1,00}$
6	36,4	4,73	21,93	2,45	8,49	0,29	14,00	7,81	–	99,24	$(\text{Cu,Ni})_2\text{Zn}$	$(\text{Cu}_{1,73}\text{Ni}_{0,33})_{2,06}\text{Zn}_{0,94}$
7	10,94	–	0,38	–	–	–	–	–	87,02	100,00	Олово	$\text{Sn}_{1,00}$
8	4,53	1,39	1,87	1,95	1,40	–	80,77	–	8,09	100,00	Медь	$\text{Cu}_{0,95}\text{Sn}_{0,05}$
9	–	–	0,58	98,99	0,43	–	–	–	–	100,00	Железо	$\text{Fe}_{1,00}$
10	5,12	1,01	0,80	0,49	0,99	0,47	57,51	33,61	–	100,00	Cu_2Zn	$\text{Cu}_{1,91}\text{Zn}_{1,09}$

Примечание. Прочерк – не обнаружено. Содержания элементов приведены по результатам изучения на рентгеноспектральном микроанализаторе (анализы 1–6) и электронном микроскопе с энергодисперсионной приставкой (анализы 7–10, исполнитель: Сафронов П.П., ДВГИ ДВО РАН). Суммы в анализах 7–10, в силу особенностей программного обеспечения прибора, нормированы на 100. В анализе 6 также присутствуют 0,18 Mg, 0,51 Ca и 2,45 Ni, в анализе 7 – 1,66 N.

Обсуждение результатов исследований

Исключительная приуроченность к контактовым ореолам гранитоидных интрузий с переходом за их пределами в кремнисто-родохрозитовые породы, а также многие другие факты [1] указывают на контактово-метаморфическую природу марганцевосиликатных пород в Таухинском и Самаркинском террейнах. В этом отношении марганцевое оруденение в триасовой кремневой формации Сихотэ-Алиня обнаруживает сходство с пластовыми силикатно-карбонатными и силикатно-оксидно-карбонатными рудами многочисленных марганцевых месторождений Японии, локализованных в палеозойских и мезозойских формациях в пределах контактовых ореолов гранитоидных массивов [8]. В обоих случаях, и в Сихотэ-Алине, и в Японии, протолитами метаморфических богатых Mn пород и руд с ассоциациями марганцевых силикатов являлись кремнисто-родохрозитовые образования. Другими примерами марганцевых образований с карбонатной, карбонатно-силикатной или оксидно-карбонатно-силикатной формой Mn, локализованных в кремневых формациях, являются карбонатно-марганцевосиликатные породы в верхнеюрских радиоляритах Альп [9], девонские оксидно-карбонатно-силикатные, оксидно-силикатные руды и марганцевые породы Урала [10].

Похожие оксидно-карбонатно-марганцевосиликатные образования известны и в метаморфизованных карбонатных породах некоторых регионов, например Башкортостана, в том числе на месторождении Улу-Теляк [11], и Централных Альп (Швейцария) [12]. В последнем случае они образуют линзы (до 3 м в поперечнике) в карбонатных породах серии Баррхорн триасового возраста, сложенные кутнагоритом, доломитом, родохрозитом, яkobситом и марганцевыми силикатами (спессартином, Mn-куммингтонитом и тефроитом). Минеральный состав линз сформировался в условиях зеленосланцевой фации третичного метаморфизма. Во многих случаях образование руд и пород с карбонатной формой марганца связывают с осадочными процессами и последующим диагенетическим преобразованием оксидов марганца в результате восстановления органическим веществом [13–15]. Важнейшие месторождения Китая с карбонатной формой Mn в рудах, с которыми связано около 48 % общих запасов этого металла, имеют осадочное происхождение и локализованы на 13 возрастных уровнях (от среднего протерозоя до раннего триаса) в черносланцевых формациях [16]. На многих месторождениях карбонатных марганцевых руд, например на Усинском (крупнейшем марганцевом месторождении России), распространены ассоциации марганцевых силикатов (тефроита, пироксмангита, пиросмалита и др.), образовавшиеся при метаморфизме марганецсодержащих карбонатных осадков гидротермально-осадочного происхождения [17]. Аналогичное происхождение указывалось также для ассоциаций оксидно-карбонатно-силикатных, оксидно-силикатных руд и марганцевых пород Урала [18]. Известны случаи образования силикатов Mn⁺² как продуктов метаморфического изменения оксидных марганцевых руд в результате возрастания температуры, однако доля их невелика. Комплекс марганцевых силикатов (родонит, йохансенит и др.) такого происхождения присутствует в браунитовых рудах (Восточная Лигурия, Италия) [19].

Обнаружение кремнисто-родохрозитовых пород как протолитов марганцевосиликатных является важным обстоятельством для понимания особенностей образования марганцевых концентраций и их эволюции в геологической истории Сихотэ-Алиня. Стратифицированное положение кремнисто-родохрозитовых

пород и их метаморфизованных аналогов – марганцевосиликатных пород указывает на первично осадочную природу этих образований. Одинаковое положение этих образований в разрезе триасовых отложений Таухинского и Самаркинского террейнов свидетельствует о синхронном накоплении исходных богатых Mn осадков в едином осадочном бассейне. Кремнисто-родохрозитовые породы, являясь протолитами марганцевосиликатных, так же, как и последние, обогащены многими редкими металлами. Это проявляется, в частности, в присутствии и в тех, и в других никель-кобальтовой, висмутовой, редкоземельной и благородно-металльной минерализации.

Обнаружение включений органического вещества в кремнисто-родохрозитовых породах триасовой кремневой формации Сихотэ-Алиня имеет важнейшее значение. Оно объясняет широкое распространение самородных элементов и интерметаллических соединений, а также присутствие Mn в кремнисто-родохрозитовых и марганцевосиликатных породах исключительно в двухвалентной форме восстановительными процессами в осадках под воздействием органического вещества. Повышенные концентрации многих редких элементов [20] и распространение самородных элементов и интерметаллических соединений отмечались и в расположенных ниже по разрезу углеродистых силицитах триасового возраста [21]. Они кристаллизовались, согласно авторам, на стадии катагенеза за счет металлов, содержавшихся в легкоподвижных фракциях битумоидов.

К настоящему времени известно множество находок микрочастиц самородных элементов и интерметаллических соединений в океанических осадках, железомарганцевых корках и конкрециях, образование которых некоторые авторы связывают с органическим веществом. Влиянием сапропелевого органического вещества объясняется, например, присутствие самородных элементов и интерметаллических соединений в марганцевых корках влк. Белявского Центральной котловины Японского моря [22].

Образование марганцевых и железомарганцевых залежей в морском бассейне по современным представлениям может происходить путем осаждения из морской воды, гидротермальным (отложения горячих источников) и диагенетическим способами. Залежи марганцевых карбонатов, как отмечает С. Рой [23], формировались либо путем непосредственного осаждения из вод бассейна, либо путем отложения из иловых вод в ходе диагенетического перераспределения в восстановленных осадках. Такие залежи в более древних отложениях, как правило, характеризующиеся высоким отношением Mn/Fe, нередко связаны с обогащенными углеродистым веществом восстановленными осадками. Во многих случаях при последующем метаморфизме в залежах образовались марганцевые силикатно-карбонатные руды с графитом. Марганцевые оксидные и силикатно-оксидные парагенезисы очень редко встречаются в ассоциации с углеродистыми метаосадками, и это является скорее исключением, чем правилом. Осадочные марганцевые залежи с преобладанием оксидов и относительно низкой величиной Mn/Fe, по мнению С. Роя, по-видимому, избежали радикального химического изменения при диагенезе благодаря бедной органикой среде, что подтверждается отсутствием углеродистых пород.

В гемипелагических областях современных океанов, мелководных морях и пресноводных озерах с восстановленными, обогащенными органическим веществом донными осадками весьма обычен процесс поступления марганца к границе раздела осадок–вода в результате диагенетического перераспределения. При

наличии железомарганцевых корок и конкреций или частиц марганцевых окислов в обогащенных органическим веществом осадках в восстановительных условиях, вызванных разложением органики, Mn^{4+} и Fe^{3+} восстанавливаются до Mn^{2+} и Fe^{2+} [23]. Они легко растворяются в поровых водах и мигрируют вверх.

Способ и механизм концентрации переходных металлов в поровых водах восстановленных осадков изучались многими исследователями в различных бассейнах. На обобщенном профиле морских осадков (рис. 7) показано вертикальное распределение общего и растворенного марганца, растворенной CO_2 и изменение Eh и pH. Увеличение содержания CO_2 с глубиной является следствием восстановительных условий, вызванных разложением органики [23]. Максимальная концентрация Mn^{2+} на границе восстановленных и окисленных осадков и пониженная в нижней части профиля отражает восходящее перемещение Mn^{2+} и постоянный уровень его накопления. Согласно Y. Li и др. [24], на уровне, где растворенные Mn и CO_2 имеют максимальные концентрации, поровые воды достигают химического равновесия с марганцевым карбонатом.

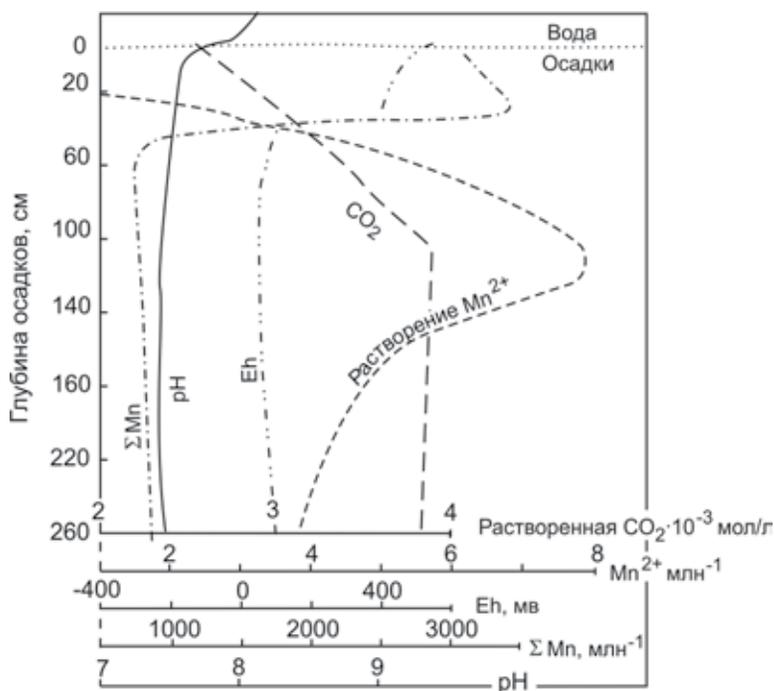


Рис. 7. Обобщенный геохимический профиль морских осадков (цит. по: [23])

Образование аутигенных марганцевых карбонатов установлено в осадках гемипелагических областей океанов, мелководных морей и пресноводных озер, т.е. в зонах высокой биологической активности, к которым, очевидно, относятся и прилегающие к островам акватории морей и океанов. Примерами являются карбонаты марганца в осадках Балтийского и Белого морей, озер Карелии, Гватемальской котловины и Центрально-Американского желоба Тихого океана, характеристика которых по собственным и литературным материалам приведена в монографии В.Н. Кулешова [25] и работах других авторов. По Н.В. Логвиненко [26], масса и реакционная способность органического вещества и, следовательно,

интенсивность осаждения марганцевого карбоната уменьшаются в такой последовательности: торфяник, болото, озеро → внутренние, значительно опресненные моря → прибрежная зона океанов и внешних и окраинных морей с нормальной соленостью → абиссальная часть океанов.

Вместе с тем состав и интенсивность осаждения аутигенного карбоната определяются не только массой и реакционной способностью органического вещества, но и первичным содержанием оксидов марганца в осадке, зависящем при прочих равных условиях от особенностей источников этого элемента. Во всех перечисленных выше в качестве примера случаях содержания марганца в осадках являются далекими от рудных концентраций: десятые доли – первые масс.%, в единичных случаях до 5–6,5 масс.% [25]. Исключение составляют только небольшие стяжения с высоким содержанием в озерных отложениях Карелии, а также микрослойки в осадках впадин Балтийского моря (до 15 масс.%), образование которых объясняется отложением растворенного марганца при изменении окислительно-восстановительного режима морской воды [27].

Наблюдавшиеся на Широкопаднинской площади случаи залегания рудоносной пачки в метаморфизованных радиоляритах, отсутствие в триасовом разрезе признаков вулканизма, карбонатная форма марганца, высокое отношение Mn/Fe и низкие (по сравнению с железомарганцевыми корками и конкрециями) содержания Co, Ni и Cu [1], а также обогащение кремнисто-родохрозитовых пород органическим веществом свидетельствуют о том, что они являются продуктами восстановительного диагенеза обогащенных гидроксидами Mn, глинистым и органическим веществом кремнистых илов биогенного происхождения. Однако, в отличие от рассмотренных выше случаев, высокое содержание марганца в кремнисто-родохрозитовых и их метаморфизованных аналогах – марганцево-силикатных породах (до 38 масс.% MnO) указывает на поступление в исходные осадки значительного количества этого элемента, источником которого, как было показано ранее, являлись продукты размыва латеритной коры выветривания древних габброидов Сихотэ-Алиня [28].

Повышение температуры при контактовом метаморфизме обуславливало протекание реакций между кремнистым, глинистым и карбонатным веществом в кремнисто-родохрозитовых породах с образованием безглиноземистых и глиноземистых силикатов марганца, главным образом пироксеноидов и спессартина. Верхний температурный предел устойчивости кварц-родохрозитовой ассоциации при метаморфизме существенным образом зависит от литостатического давления. Можно полагать, что в Сихотэ-Алине в условиях контактового метаморфизма при литостатическом давлении не более 2 кбар он вряд ли превышал 250–300 °C [1]. Судя по наличию спессартинсодержащих прослоев в кремнисто-родохрозитовых породах Широкопаднинской площади, при наличии примеси глинистого вещества кристаллизация спессартина была возможной даже при несколько более низкой температуре. Это означает возможность образования спессартина в ассоциации с родохрозитом и кварцем, что подтверждается существованием спессартин-родохрозит-кварцевых пород [14].

Заключение

Таким образом, стратифицированное положение кремнисто-родохрозитовых пород указывает на первично осадочную природу этих геологических

образований. Кремнисто-родохрозитовые породы являются протолитами марганцевосиликатных пород, образовавшихся при контактовом метаморфизме в результате реакций между кремнистым, глинистым и карбонатным веществом. Одинаковое положение кремнисто-родохрозитовых и марганцевосиликатных пород в разрезе триасовых отложений Таухинского и Самаркинского террейнов свидетельствует о синхронном накоплении исходных богатых Mn осадков в едином осадочном бассейне. Залегание в метаморфизованных обогащенных Mn радиоляритах, обогащение органическим веществом и двухвалентная форма Mn, присутствие многочисленных самородных элементов и интерметаллических соединений и другие особенности свидетельствуют о том, что кремнисто-родохрозитовые породы являются продуктами восстановительного диагенеза обогащенных оксидами Mn, глинистым и органическим веществом кремнистых илов биогенного происхождения. Присутствие кремнисто-родохрозитовых и распространение марганцевосиликатных пород в Сихотэ-Алине указывают на возможность обнаружения в Таухинском и Самаркинском террейнах, на удалении от центров магматизма и гидротермальной деятельности, месторождений марганцевых руд карбонатного типа.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Казаченко В.Т. Петрология и минералогия гидротермальных марганцевых пород Востока России. Владивосток: Дальнаука, 2002. 250 с.
2. Радкевич Е.А., Лобанова Г.М., Томсон И.Н. и др. Геология свинцово-цинковых месторождений Приморья. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 328 с. (Тр. ИГЕМ АН СССР; Т. 1, вып. 34).
3. Казаченко В.Т., Перевозникова Е.В. Состав и генезис акцессорной минерализации в марганцево-силикатных породах триасовой кремневой формации Сихотэ-Алиня // Геология и геофизика. 2019. Т. 60, № 6. С. 807–819.
4. Волохин Ю.Г., Карабцов А.А., Устинов А.Ю. Марганцевая минерализация в мезозойских кремнистых отложениях центрального Сихотэ-Алиня и Наданьхада-Алиня // Тихоокеан. геология. 2019. Т. 38, № 1. С. 32–52.
5. Геодинамика, магматизм и металлогения Востока России. Кн. 1 / под ред. А.И. Ханчука. Владивосток: Дальнаука, 2006. 572 с.
6. Волохин Ю.Г., Михайлик Е.В., Бурий Г.И. Триасовая кремневая формация Сихотэ-Алиня. Владивосток: Дальнаука, 2003. 252 с.
7. Campostrini I., Gramaccioli C.M., Demartin F. Orlandiite, $Pb_3Cl_4(SeO_3)_2H_2O$, a new mineral species, and an associated lead-copper selenite chloride from the Baccu Locci mine, Sardinia, Italy // Can. Mineral. 1999. Vol. 37. P. 1493–1498.
8. Momoi H. Mineralogical study of rhodonites in Japan, with special reference to contact metamorphism // Mem. Fac. Sci., Kyushu Univ. Ser. D, Geology. 1964. Vol. 15, N 1. P. 39–63.
9. Peters Tj., Trommsdorff V., Sommerauer J. Manganese pyroxenoides and carbonates: Critical phase relations in metamorphic assemblages from the Alps // Contrib. Mineral. Petrol. 1978. Vol. 66. P. 383–388.
10. Брусницын А.И. Минералогия марганцевоносных осадков Южного Урала. СПб.: СПб. гос. ун-т, 2013. 160 с.
11. Kuleshov V.N. New data on formation conditions and origin of manganese carbonate ores in the Ulutelyak deposit (Bashkortostan) // Lithology and Mineral Resources. 2012. Vol. 47, iss. 4. P. 305–318.
12. Brugger J., Meisser N. Manganese-rich assemblages in the Barrhorn Unit, Turtmanntal, Central Alps, Switzerland // Can. Mineral. 2006. Vol. 44, N 1. P. 229–248. DOI:10.2113/gscanmin.44.1.229
13. Брусницын А.И., Кулешов В.Н., Садыков С.А., Перова Е.Н., Верещагин О.С. Изотопный состав ($\delta^{13}C$ и $\delta^{18}O$) и генезис марганцевоносных отложений месторождения Ушкатын-III, Центральный Казахстан // Литология и полезные ископаемые. 2020. № 6. С. 522–548.
14. Брусницын А.И., Кулешов В.Н., Перова Е.Н., Зайцев А.Н. Карбонатные железо-марганцевые метаосадки Собской площади Полярного Урала: условия залегания, состав, генезис // Литология и полезные ископаемые. 2017. № 3. С. 219–242.

15. Кулешов В.Н., Жуков И.Г., Брусницын А.И. Изотопные ($\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$) и генетические особенности карбонатов марганца Мазульского месторождения (Красноярский край) // Литология и полезные ископаемые. 2017. № 1. С. 60–71.
16. Delian F., Tiebing L., Jie Y. The process of formation of manganese carbonate deposits hosted in black shale series // *Economic Geology*. 1992. Vol. 87. P. 1419–1429.
17. Ожогина Е.Г. Силикаты марганца в карбонатных рудах Усинского месторождения // Разведка и охрана недр. 2003. № 1. С. 24–26.
18. Брусницын А.И., Старикова Е.В., Игнатова М.В., Кулешов В.Н. Рудопроявление Надэяхинское (Пай-Хой, Россия) как пример железо-марганцевых метаосадков в углеродистых доломитсодержащих сланцах // Литология и полезные ископаемые. 2019. № 2. С. 165–192.
19. Marescotii P., Frezzotii M.L. Alteration of braunite ores from Eastern Liguria (Italy) during syntectonic veining processes: mineralogy and fluid inclusions // *European Journal of Mineralogy*. 2000. Vol. 12, N 2. P. 341–356. DOI: 10.1127/ejm/12/2/0341.
20. Волохин Ю.Г., Иванов В.В. Геохимия и металлоносность углеродистых силицитов триаса Сихотэ-Алиня // Литология и полезные ископаемые. 2007. № 4. С. 406–425.
21. Волохин Ю.Г., Карабцов А.А. Минералы в углеродистых силицитах триаса Сихотэ-Алиня // Литология и полезные ископаемые. 2016. № 5. С. 465–484.
22. Волохин Ю.Г., Михайлик П.Е., Михайлик Е.В. Минералы в марганцевых образованиях вулкана Беляевского (Японское море) // Тихоокеан. геология. 2020. Т. 39, № 4. С. 53–76.
23. Рой С. Месторождения марганца. М.: Мир, 1986. 520 с.
24. Li Y.H., Bischoff J.L., Mathieu G. The migration of manganese in the Arctic Basin Sediment // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1969. Vol. 7. P. 265–270.
25. Кулешов В.Н. Марганцевые породы и руды: геохимия изотопов, генезис, эволюция рудогенеза. М.: Науч. мир, 2013. 508 с. (Тр. Геол. ин-та; Вып. 606).
26. Логвиненко Н.В. Состав и генезис карбонатов железа и марганца в осадочных образованиях // Литология и полезные ископаемые. 1972. № 3. С. 86–96.
27. Емельянов Е.М. Железомарганцевый рудный процесс в Балтийском море // Литология и полезные ископаемые. 2011. № 3. С. 227–248.
28. Казаченко В.Т., Перевозникова Е.В., Лаврик С.Н. Геохимические и изотопные «метки» древних габброидов в триасовых метаморфизованных металлоносных осадках, скарнах и рудах скарновых месторождений Сихотэ-Алиня // Вестн. Кольского НЦ РАН. 2016. № 4. С. 16–36.

REFERENCES

1. Kazachenko V.T. Petrologija i mineralogija gidrotermalnykh margantsevykh porod Vostoka Rossii = [Petrology and mineralogy of hydrothermal manganese rocks of East Russia]. Vladivostok: Dal'nauka; 2002. 250 s. (In Russ.).
2. Radkevich E.A., Lobanova G.M., Thomson I.N. Geologiya svintsovo-tsinkovykh mestorozhdenii Primor'ya = [Geology of lead- zinc deposits of Primorye]. Moscow: USSR Academy of Sciences; 1960. 328 s. (In Russ.).
3. Kazachenko V.T., Perevznikova E.V. Sostav i genesis aktsessornoj mineralizatsii v margantsevo-silikatnykh porodakh triasovoi kremnevoi formatsii Sikhote-Alinya = [Composition and genesis of accessory mineralization in manganese silicate rocks of the Triassic Sikhote-Alin chert formation]. *Geologiya i geofizika*. 2019;60(6):807-819. (In Russ.).
4. Volokhin Yu.G., Karabtsov A.A., Ustinov A.Yu. Margantsevaya mineralizatsiya v mezozoiskikh kremnistykh otlozheniyakh tsentralnogo Sikhote-Alinya i Nadan'khada-Alinya = [Manganese mineralization in the Mesozoic siliceous deposits of the central Sikhote-Alin and Nadezhda-Alin]. *Tikhookeanskaya geologiya*. 2019;38(1):32-52. (In Russ.).
5. Khanchuk A.I. (ed.). Geodinamika, magmatizm i metallogeniya Vostoka Rossii = [Geodynamics, magmatism and metallogeny of the Russian East]. Book 1. Vladivostok: Dal'nauka; 2006. 572 s. (In Russ.).
6. Volokhin Yu.G., Mikhailik E.V., Burii G.I. Triasovaya kremnevaya formatsiya Sikhote-Alinya = [The Triassic Siliceous Formation in Sikhote Alin]. Vladivostok: Dal'nauka; 2003. 252 s. (In Russ.).
7. Campostrini I., Gramaccioli C.M., Demartin F. Orlandiite, $\text{Pb}_3\text{Cl}_4(\text{SeO}_3)_2\text{H}_2\text{O}$, a new mineral species, and an associated lead-copper selenite chloride from the Bacu Locci mine, Sardinia, Italy. *Can. Mineral.* 1999;37:1493-1498.
8. Momoi H. Mineralogical study of rhodonites in Japan, with special reference to contact metamorphism. *Mem. Fac. Sci., Kyushu Univ. Ser. D, Geology*. 1964;15:39-63.

9. Peters Tj., Trommsdorff V., Sommerauer J. Manganese pyroxenoides and carbonates: Critical phase relations in metamorphic assemblages from the Alps. *Contrib. Mineral. Petrol.* 1978;66:383-388.
10. Brusnitsyn A.I. Mineralogiya margantsevosnykh osadkov Yuznogo Urala = [Mineralogy of manganese-bearing sediments of the Southern Urals]. St. Petersburg: St. Petersburg State Univ.; 2013. 160 s. (In Russ.).
11. Kuleshov V.N. New data on formation conditions and origin of manganese carbonate ores in the Ulutlyak deposit (Bashkortostan). *Lithology and Mineral Resources.* 2012;47(4):305-318.
12. Brugger J., Meisser N. Manganese-rich assemblages in the Barrhorn Unit, Turtmanntal, Central Alps, Switzerland. *Can. Mineral.* 2006;44(1):229-248.
13. Brusnitsyn A.I., Kuleshov V.N., Sadykov S.A., Perova E.N., Vereshchagin O.S. Izotopnyi ($\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{18}\text{O}$) sostav i genesis margantsevosnykh otlozhenii mestorozhdeniya Ushkatyn-III, Tsentralnyi Kazahstan = [Isotopic composition ($\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$) and genesis of Mn-bearing sediments in the Ushkatyn-III deposit, Central Kazakhstan]. *Lithologiya i poleznye iskopaemye.* 2020;(6):522-548. (In Russ.).
14. Brusnitsyn A.I., Kuleshov V.N., Perova E.N., Zaitsev A.N. Karbonatnye zhelezo-margantsevye metaosadki Sobskoj ploschadi Polyarnogo Urala: usloviya zaleganiya, sostav, genesis = [Ferromanganese carbonate metasediments of the Sob area, Polar Urals: bedding conditions, composition, and genesis]. *Lithologiya i poleznye iskopaemye.* 2017;(3):219-242. (In Russ.).
15. Kuleshov V.N., Zhukov I.G., Brusnitsyn A.I. Izotopnye ($\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{18}\text{O}$) i geneticheskie osobennosti karbonatov margantsa Mazul'skogo mestorozhdeniya (Krasnoyarskii krai) = [Isotope ($\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$) and genetic features of manganese carbonates of the Mazul deposit (Krasnoyarsk region)]. *Lithologiya i poleznye iskopaemye.* 2017;(1):60-71. (In Russ.).
16. Delian F., Tiebing L., Jie Y. The process of formation of manganese carbonate deposits hosted in black shale series. *Economic Geology.* 1992;87:1419-1429.
17. Ozhogina E.G. Silikaty margantsa v karbonatnykh rydakh Usinskogo mestorozhdeniya = [Manganese silicate in carbonate ores of the Usinsk Deposit]. *Razvedka i okhrana nedr.* 2003;(1):24-26. (In Russ.).
18. Brusnitsyn A.I., Starikova E.V., Ignatova M.V., Kuleshov V.N. Rudoproyavlenie Nadeiyahinskoe (Pai-Khoi, Rossiya) kak primer zhelezo-margantsevykh metaosadkov v uglerodistykh dolomitsoderzhachshikh slantsakh = [The Nadeiyakha ore occurrence (Pai-Khoi, Russia): an example of ferromanganese metasediments in carbonaceous dolomitic shales]. *Lithologiya i poleznye iskopaemye.* 2019;(2):165-192. (In Russ.).
19. Marescotii P., Frezzotii M.L. Alteration of braunite ores from Eastern Liguria (Italy) during syntectonic veining processes: mineralogy and fluid inclusions. *European Journal of Mineralogy.* 2000;12(2):341-356. DOI: 10.1127/ejm/12/2/0341.
20. Volokhin Yu.G., Ivanov V.V. Geokhimiya i metallonosnost' uglerodistykh silitsitov triasa Sikhote-Alinya = [Geochemistry and metal potential of Triassic carbonaceous silicites in Sikhote-Alin]. *Lithologiya i poleznye iskopaemye.* 2007;(4):406-425. (In Russ.).
21. Volokhin Yu.G., Karabntsov A.A. Mineraly v uglerodistykh silitsitakh triasa Sikhote-Alinya = [Minerals in the Triassic carbonaceous silicites of the Sikhote-Alin]. *Lithologiya i poleznye iskopaemye.* 2016;(5):465-484. (In Russ.).
22. Volokhin Yu.G., Mikhailik P.E., Mikhailik E.V. Mineraly v margantsevykh obrazovaniyakh vulkana Belyaevskogo (Yaponskoe more) = [Minerals in Manganese Deposits of Belyaevsky Volcano, the Sea of Japan]. *Tikhookeanskaya geologiya.* 2020;39(4):53-76. (In Russ.).
23. Roy S. Mestorozhdeniya margantsa = [Manganese Deposits]. Moscow: Mir; 1986. 520 s. (In Russ.).
24. Li Y.H., Bischoff J.L., Mathieu G. The migration of manganese in the Arctic Basin Sediment. *Earth Planet. Sci. Lett.* 1969;(7):265-270.
25. Kuleshov V.N. Margantsevye porodny i rudny: geokhimiya izotopov, genesis, evolyutsiya rudogeneza = [Manganese rocks and ores: isotope geochemistry, origin, evolution of ore formation]. Moscow: Nauchny mir; 2013. 508 p. (In Russ.).
26. Logvinenko N.V. Sostav i genesis karbonatov zheleza i margantsa v osadochnykh obrazovaniyakh = [Composition and genesis of iron and manganese carbonates in sedimentary formations]. *Lithologiya i poleznye iskopaemye.* 1972;(3):86-96. (In Russ.).
27. Emelyanov E.M. Zhelezomargantsevy rudny protses v Baltyiskom more = [Ferromanganese ore process in the Baltic Sea]. *Lithologiya i poleznye iskopaemye.* 2011;(3):227-248. (In Russ.).
28. Kazachenko V.T., Perevoznikova E.V., Lavrik S.N. Geokhimicheskie i izotopnye "metki" drevnykh gabbroidov v triasovykh metamorfizovannykh metallonosnykh osadkakh, skarnakh i rudakh skarnovykh mestorozhdeniy Sikhote-Alinya = [Geochemical and isotopic "markers" of the old gabbroids in the Triassic metamorphosed metalliferous sediments, skarns and ores of the skaen deposits in the Sikhote-Alin]. *Vestnik Kolskogo NTs RAN.* 2016;(4):16-36. (In Russ.).