

**МАРГАНЦЕВАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ В МЕЗОЗОЙСКИХ КРЕМНИСТЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ
ЦЕНТРАЛЬНОГО СИХОТЭ-АЛИНЯ И НАДАНЬХАДА-АЛИНЯ****Ю.Г. Волохин¹, А.А. Карабцов¹, А.Ю. Устинов²**¹ФГБУН Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, пр-т 100 лет Владивостоку 159, г. Владивосток, 690022; e-mail: yvolokhin@mail.ru, karabzov@fegi.ru²ФГБУН Институт химии ДВО РАН, пр-т 100 лет Владивостоку 159, г. Владивосток, 690022; e-mail: les@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 19 февраля 2018 г.

Впервые охарактеризованы мезозойские стратиформные железомарганцевые образования центрального Сихотэ-Алиня (р. Катэн, J₃) и Наданьхада-Алиня (с. Хунцелин, J₂₋₃) и жильные марганцевые руды (K₁ ab) района с. Глубинное (центральный Сихотэ-Алинь). Юрские первичные руды представляют прослой в глинисто-кремнистых толщах, образованные скоплением зерен и глобул минералов-оксидов Mn и Fe группы псиломелана-пирролюзита и гетита. В них присутствуют продукты эрозии сиалических пород (обломочный кварц, КПШ, альбит, каолинит, мусковит, парагонит, иллит, циркон) и рудные минералы-аксессуары (монацит, сфалерит, галенит, апатит, касситерит, барит, пирит, сфен, рутил, самородное серебро, аурикуприд, церианит, тетраэдрит, Cu₃Zn₃ и Ni₇Cu₄). В жильных рудах спессартин и родонит образуют прожилки и составляют цемент тектонической брекчии, а минералы-оксиды Mn здесь образуют корки (до 4 см) на глыбах триасовых кремней и являются продуктом окисления и разложения первичных гидротермально-метасоматических силикатов и карбонатов Mn в гипергенных условиях. В отличие от стратиформных руд, в жильных рудах марганцевые минералы не содержат Co, Ni, Zn, Pb, которые здесь входят в состав сульфидов и сульфоарсенидов (Co-герсдорфит, Ni-кобальтин, смальтин, петландит и др.). В жильных Mn-рудах установлены магнетит, титаномагнетит, барит, халькопирит, пирротин, галенит, аргентит, циркон, сфен, волластонит, ангидрит, редкоземельные фосфаты, силикаты и оксиды, аргентит, висмутин, самородные Ag, W, Cu, Zn, Ni и интерметаллиды Cu₅Zn₃, (Pd, Pt)₅Cu и Pd₄Cu.

Ключевые слова: минеральный состав, марганцевые руды, кремнистые породы, мезозой, Сихотэ-Алинь, Наданьхада-Алинь, Россия, Китай.

ВВЕДЕНИЕ

В мезозойских кремнистых толщах Сихотэ-Алинской области встречаются стратиформные силикатные, карбонатные и оксидные железомарганцевые рудопоявления (рис. 1), обычно связываемые с экзогенно-гидротермальной деятельностью и поздним метасоматозом [15, 17–20]. Наиболее известные месторождения марганцевых руд залегают в триасово-юрских глинистых и кремнистых породах краснореченской свиты Ванданского хребта и в Ольгинском районе южного Приморья. Они подвергались геолого-разведочной оценке и, местами, отработке в середине прошлого века [6, 15]. Линзы марганцевых руд (толщиной до 1–2 м) встречаются также в юрских сургучно-красных яшмах Нижнего Приамурья [10, 16], в среднем течении р. Анной [18] и по р. Катэн (бассейн

р. Хор) [24]. Слои оксидных марганцевых руд присутствуют в Наданьхада-Бикинской зоне (горы Тапанишан, вблизи фермы Хунцелин, КНР, провинция Хейлунцзян), где они залегают в толще сургучно-красных яшм, зеленовато-серых кремней и кремневых аргиллитов средне-позднеюрского возраста [32].

В мезозойских кремнистых толщах Сихотэ-Алиня также встречаются жильные марганцеворудные проявления, когда оксиды марганца заполняют трещины и слагают цемент тектонических брекчий или образуют корки на их глыбах. Масштабы, природа и время марганцево-рудной минерализации в Сихотэ-Алинской области, ее возможное практическое значение остаются недостаточно изученными. Решение этих вопросов требует проведения комплексных геологических работ и изучения минерального и хими-

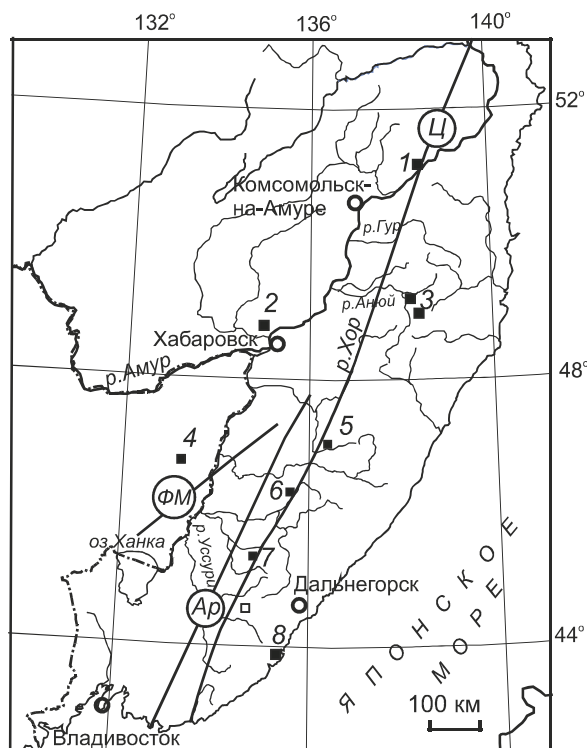


Рис 1. Разрезы юрских и триасовых силицитов с выходами железомарганцевых руд.

1 – с. Киселевка, 2 – хр. Вандан, 3 – р. Ануй, 4 – с. Хунцелин (КНР), 5 – р. Катэн, 6 – с. Глубинное, 7 – р. Горная, 8 – пос. Ольга. Основные разломы: ФМ – Фушунь-Мишаньский, Ар – Арсеньевский, Ц – Центральный Сихотэ-Алинский.

ческого состава руд с использованием современных аналитических методов.

В данной статье представлены результаты минералогического изучения ранее не исследовавшихся марганцеворудных проявлений в центральном Сихотэ-Алине (в бассейне р. Катэн и у с. Глубинное) и в Наданьхада-Бикинской зоне (окрестности с. Хунцелин, КНР).

МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ

Минеральный состав марганцевых руд изучен с применением рентгенодифрактометрического, микронзондового анализа и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, проводившихся в аналитическом центре при ДВГИ ДВО РАН и в Институте химии ДВО РАН. Рентгенодифрактометрические съемки порошковых препаратов образцов проводились на аппарате ДРОН-III и дифрактометре MiniFLEX-II, с Cu-K α излучением (рис. 2). Химический состав минералов изучался в аншлифах на микроанализаторе JXA8100 с тремя волновыми спектрометрами (JEOL Ltd., Япония) и энергодисперсионным спектрометром INCAx-sight (OXFORD Instruments, Англия). Напыле-

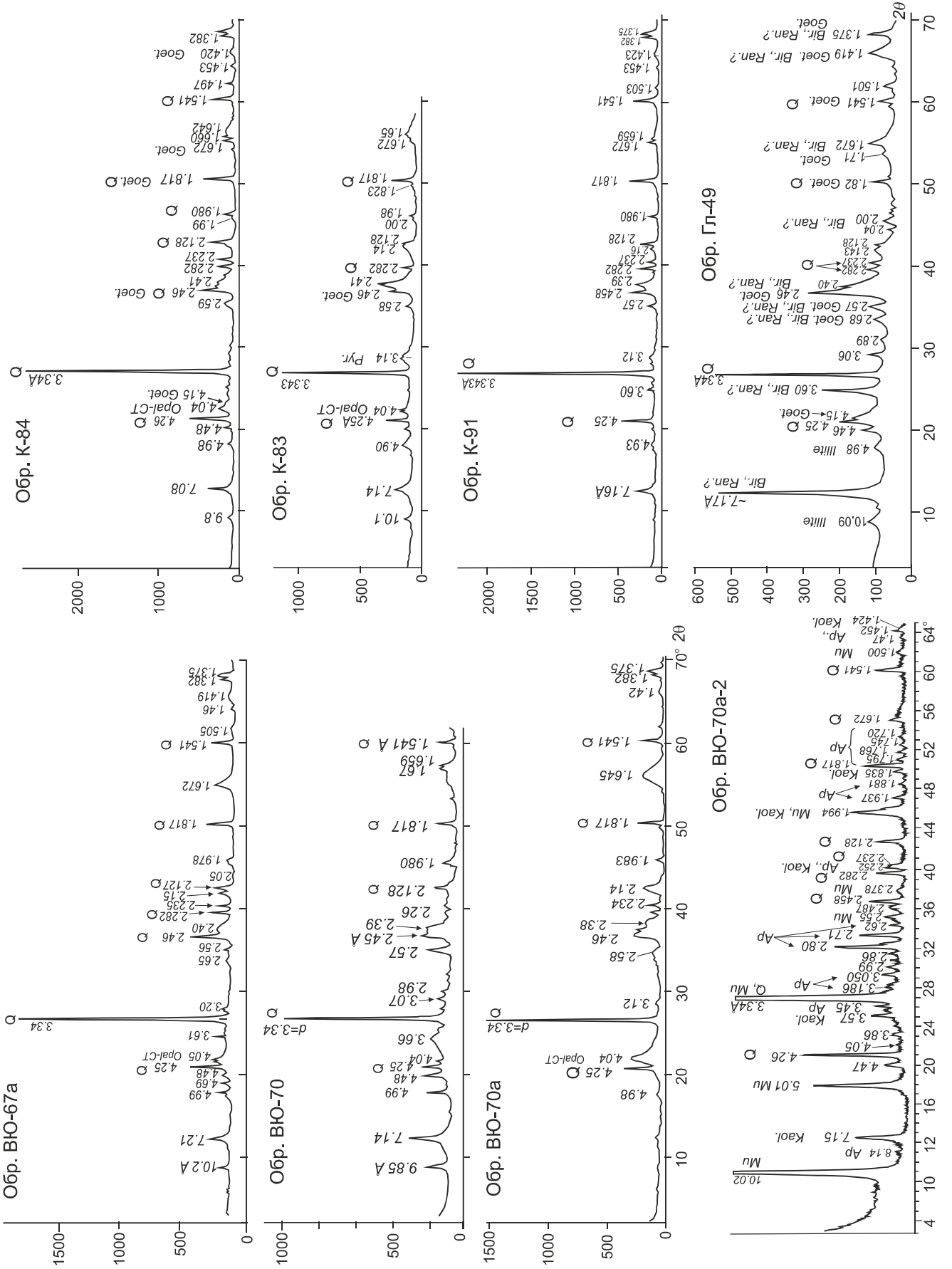
ние образцов углеродное. Из-за небольших размеров некоторых рудных минералов-аксессуаров, электронным пучком микронзонда возбуждаются и химические элементы, входящие в матрицу породы, которые, по возможности, при расчете химических формул минералов исключены.

Рентгеновские фотоэлектронные (РФЭ) спектры (рис. 3), позволяющие установить формы валентности марганца, получены на сверхвысоковакуумной установке фирмы «Specs» (Германия) с использованием 150-мм полусферического электростатического анализатора Phoibos-150. Для ионизации использовано Mg K α -излучение с энергией фотонов 1253.6 эВ. Рабочий вакуум составлял около 5×10^{-7} Па. Калибровка спектров проводилась по C 1s линиям углеводородов, энергия которых полагалась равной 285.0 эВ. Проведено также сопоставление и характерных для данных образцов энергий связи оксидов металлов и кремния, кислорода, углерода. Ошибка в определении энергии связи не превышает 0.2 эВ, ошибка в определении относительных интенсивностей менее 5 %.

МАРГАНЦЕВО-РУДНЫЕ ПРОСЛОИ В СРЕДНЕ-ПОЗДНЕЮРСКИХ СИЛИЦИТАХ НАДАНЬХАДА-АЛИНЯ

Марганцевые прослои установлены в средне-позднеюрских глинистых силицитах, обнажающихся в районе села Хунцелин, на правом борту долины ручья Хунцелин (правобережье р. Налихе), в 3 км восточнее деревни Циэрцинь. Суммарное содержание Mn в них находится в пределах 27–38 %, Fe – 2–3 % (табл. 1). Здесь стратиграфически снизу вверх залегают: 1) кремнистые аргиллиты зеленовато-желтые (табачно-желтые) (> 6.6 м); 2) коричнево-красные кремнистые аргиллиты, с черными прослоями марганцевых руд (обр. ВЮ-67а) (1.2 м) и 3) табачно-желтые кремнистые аргиллиты, с прослоями (толщиной до 15–20 см) зеленовато-серых песчаников (7 м). Второй выход этой толщи вскрыт в крупном карьере, расположенном в 800–1000 м южнее первого обнажения, где средне-позднеюрские табачно-желтые и светло-коричневые кремнистые аргиллиты, глинистые кремни и яшмы, с марганцевыми прослоями (обр. ВЮ-70), перекрыты покровом плитчатых средне- и позднеэриасовых кремней.

Марганцевые слои (2–10 см) образованы скоплением зерен и глобул (200–300 мкм) гидроксидов марганца, находящихся в кремнистом или кремнисто-глинистом цементе (рис. 4 а). В цемент вкраплены обломки (до 7 %) кварца, щелочных полевых шпатов, циркона, редко касситерита, и чешуйки мусковита состава: $K_{1.01}Al_{1.98}[Al_{1.03}Si_{2.99}O_{10}](OH)_2$ и



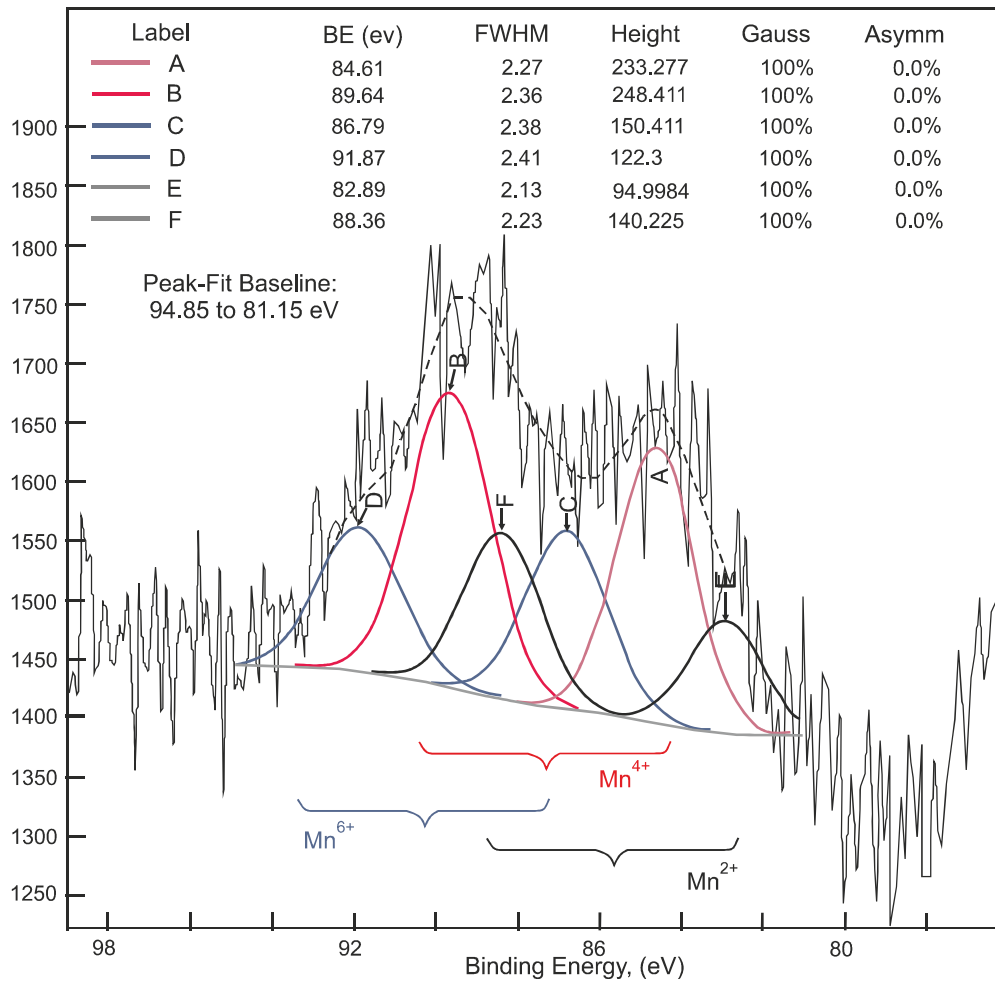
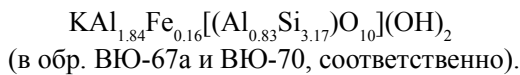


Рис 3. Рентгеновский фотоэлектронный спектр Mn 3S электронов образца БЮ-67а.



Наряду с зернистыми вкрапленными рудами присутствуют линзы (0.3×1 см) массивных оксидов и гидроксидов марганца с колломорфной и микрослойчатой текстурой (рис. 4 г–е) и слои, образованные скоплением зерен (0.02×0.05 мм) гидрогетита, также заключенных в базальный кварцевый цемент (рис. 4 з). Закрывающие железомарганцевые прослои кремнисто-глинистые породы содержат, кроме кварца и опала-КТ скелетов радиолярий и кремнистого цемента, незначительное количество обломочного кварца, щелочных полевых шпатов, мусковит и иллит (73–92 %), смектит (0–14 %), каолинит (8–13 %) и, местами, примесь карбонат-фторapatита (рис. 2, обр. БЮ-70а-2).

Минеральный состав марганцево-рудных прослоев. Для марганцевых слоев, микроглобул, зерен и дендритов характерны микровыделения и тончайшие взаимные прорастания отличающихся по составу марганцевых минералов-оксидов, что не позволяет выделить и изучение мономинеральных фракций. Поэтому дифрактограммы порошковых препаратов в большинстве случаев показывают не определенные минеральные виды, а смесь марганцевых минералов группы пиролюзита-псиломелана, позволяя лишь в единичных случаях говорить о преобладании того или иного вида (рис. 2). Кроме отражений марганцевых минералов, присутствуют пики низкотемпературного α-кварца и опал-кristобалит-тридимита (opal-CT). Последний диагностируется по рефлек-

Рис. 2. Дифрактограммы образцов железомарганцевых руд районов с. Хунцелин (БЮ-67а, БЮ-70, БЮ-70а) и р. Катэн (К-83, 84, 91) и жильного рудопроявления у с. Глубинное (Гл-49).

Q – кварц, Opal-CT – опал-кristобалит-тридимит, Mu – мусковит, Kaol. – каолинит, Ap – карбонат-фторapatит, Bir., Ran.? – бернесит или рансьейт, Goet. – гетит. Обр. БЮ-70а-2 – дифрактограмма вмещающих пород из слоя, смежного со слоем БЮ-70а.

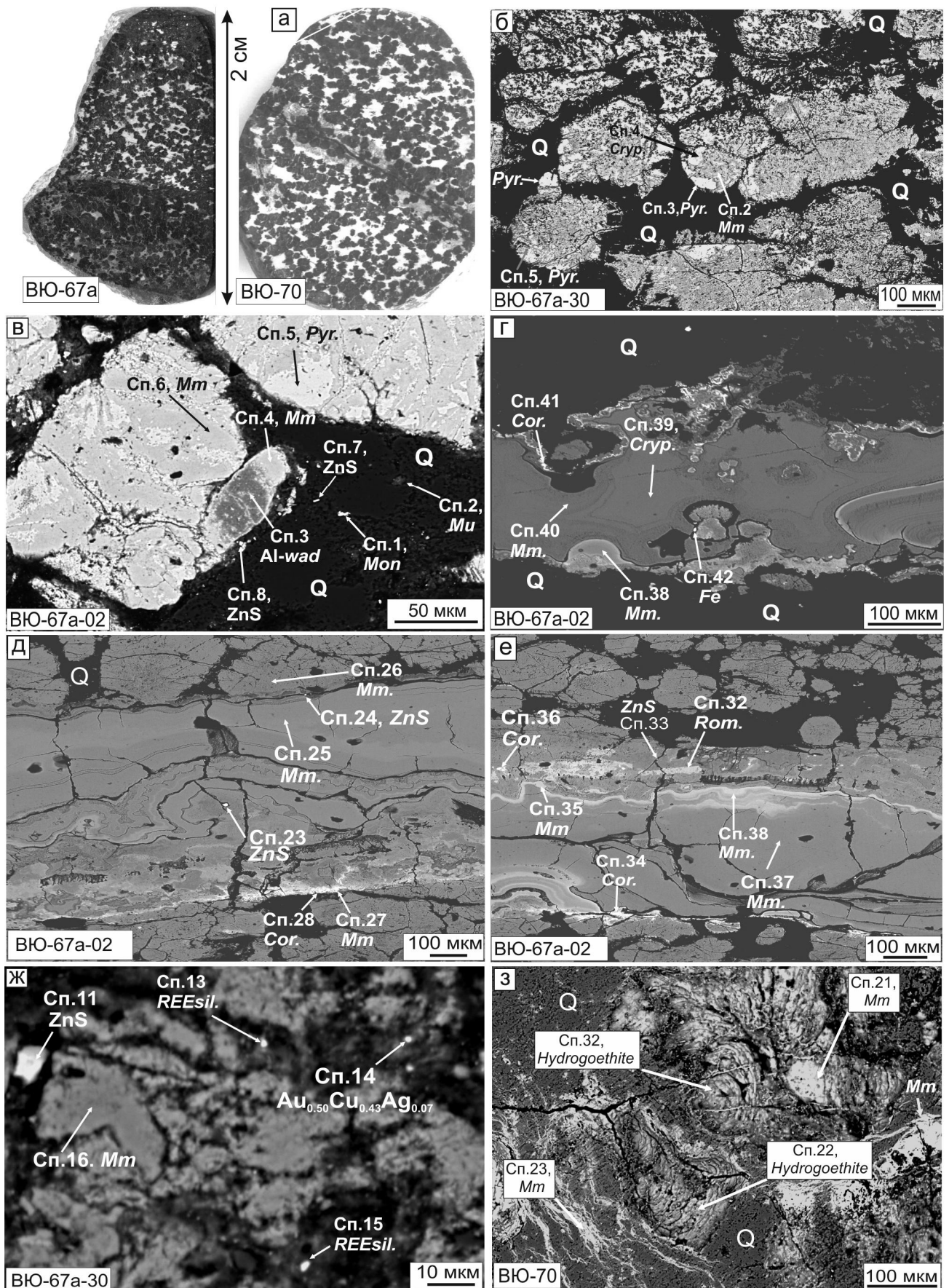
Таблица 1. Химический состав юрских марганецсодержащих пород Наданьхада-Алиня и среднего Сихотэ-Алиня.

Оксиды (%), микроэлементы (10^{-4} %)	Прослои в юрских силицитах					Жильные образования и Мп-корки			
	ВЮ-67а	ВЮ-70	К-83	К-84	К-91	Го-121	Гл-42	Гл-43	Гл-49
SiO ₂	36.65	25.49	18.90	34.26	30.50	30.68	77.34	90.00	76.43
TiO ₂	0.17	0.20	0.13	0.23	0.21	0.25	0.13	0.07	0.14
Al ₂ O ₃	5.84	3.34	1.54	4.74	3.31	1.10	0.38	0.35	1.13
Fe ₂ O ₃	3.66	3.21	2.34	1.98	2.73	21.14	3.82	3.98	2.08
MnO	11.30	14.42	22.50	11.50	21.00	38.25	11.25	0.51	0.00
MnO ₂	29.78	42.19	41.75	36.11	34.30	2.17	1.83	1.11	14.66
MgO	0.31	0.25	0.79	0.00	0.28	1.80	0.09	1.00	0.74
CaO	1.56	1.05	1.00	1.01	1.02	1.20	1.46	1.00	1.88
Na ₂ O	0.43	0.27	0.37	0.31	0.34	0.00	0.14	0.00	0.14
K ₂ O	1.60	1.50	2.08	2.01	2.16	0.05	0.00	0.00	0.18
P ₂ O ₅	0.28	0.20	0.08	0.15	0.28	0.27	0.14	0.00	0.14
H ₂ O ⁺	5.50	5.24	5.45	5.60	3.00	1.70	2.00	1.67	1.64
H ₂ O ⁻	0.28	0.50	0.49	0.00	0.58	0.37	0.64	0.08	0.44
CO ₂	1.83	1.87	-	0.70	-	0.97	-	-	0.75
Сумма	99.19	99.73	97.42	98.60	99.71	99.95	99.92	99.77	100.35
SiO ₂ св.	22.6	17.4	15.2	22.9	30.5	28.0	76.4	89.2	73.7
Fe	2.56	2.25	1.64	1.38	1.92	14.79	2.67	2.78	1.45
∑ Mn	27.57	37.83	43.81	31.73	37.94	30.99	9.87	1.10	9.26
(Fe+Mn)/Ti	296	334	583	240	317	305	161	93	128
Al/(Al+Fe+Mn)	0.042	0.042	0.018	0.070	0.042	0.013	0.016	0.046	0.053
Mn ⁺² /Mn ⁺⁴	0.47	0.42	0.66	0.39	0.75	21.6	7.53	0.56	0.00
Mn/Al	8.92	21.40	53.75	12.65	21.66	53.24	49.1	5.92	15.49
Mn/Fe	10.8	16.9	26.8	22.9	19.8	2.1	3.7	0.4	6.4
Be	1.9	2.0	2.0	1.8	2.6	1.6	0.6	0.6	0.8
Pb	370	130	230	660	55	58	19	-	≤ 7
Zn	170	240	130	63	140	nd	nd	200	320
Cu	60	50	60	60	25	8	25	30	80
Ni	260	140	290	100	80	250	38	53	140
Co	≥ 200	≥ 200	≥ 200	≥ 200	130	89	33	6	180
V	53	50	48	85	46	40	19	16	56
B	37	45	47	100	44	40	16	≤ 6	11
Ag	-	-	-	-	-	0.23	-	-	0.54
Mo	20	≥ 200	≥ 200	≥ 200	6.6	-	-	-	-

Примечание. ВЮ-67а и ВЮ-70 – оксидные марганцевые прослои в глинистых силицитах района с. Хунцелин (зона Наданьхада); К-83, К-84, К-91 – марганцевые прослои в алевроаргиллитах и кремнистых аргиллитах бас. р. Катен. Гл-42 – силикатно-марганцевая руда с рябчиковой текстурой, Гл-43 – брекчия из обломков микрокварцитов с марганцевыми пизолитами, Гл-49 – брекчия из обломков фтанитов, сцементированных оксидами марганца (карьер близ с. Глубинное) [9]. Го-121 – железомарганцево-силикатные руды (правобережье р. Горная вблизи устья ключа Мартынова Падь). nd – содержание элемента не определялось, прочерк – содержание элемента ниже предела обнаружения. Аналитики С.П. Славкина и Л. И. Азарова (ДВГИ).

Рис. 4. Марганцеворудные прослои в глинистых силицитах района с. Хунцелин (провинция Хейлунцзян, КНР).

а – прослои зернистых руд (аншлифы ВЮ-67а и ВЮ-70). Зерна (1–3 мм) железомарганцевых оксидов (черные) вкраплены в базальный кварцевый цемент; б – слой с квазиглобулярным строением (обр. ВЮ-67а-30). Глобулы и зерна манганомелана (Mm) (серые) с белыми выделениями пиролюзита (Pug.) и криптомелана (Стур.) заключены в кварц (Q) цемента (черный на фото); в – слой с квазикристаллическим строением (обр. ВЮ-67а-02). Струйные и пятнистые выделения пиролюзита (Pug.) и алюминиевого вада (Al-wad) в зернах, сложенных манганомеланом (Mm). В кварцевом цементе чешуйки мусковита (Mu), сфалерит (ZnS) и монацит (Mon); г–е – слоики манганомелан-криptomеланового состава в зернистых марганцевых рудах с линзочками коронадита (Cor.) и романешита (Rom.) и мелкими включениями сфалерита в микропорах и кварцевых микропрожилках; ж – включения сфалерита, редкоземельных силикатов (REEsil.) и аурикуприда (сп. 14) в манганомелане (аншлиф ВЮ-67а); з – микрослой с почковидными зернами гидрогетита в кварцевом цементе, с пятнистыми и струйными выделениями манганомелана (Mm) (аншлиф ВЮ-70).



су 4.04–4.05 Å, наиболее интенсивному в образце ВЮ-70а (рис. 2).

Структурно наименее упорядоченный минерал, слагающий образец ВЮ-70а, с широкими рефлексами в области 2.38–2.46 Å, 2.14 Å и 1.64–1.65 Å, может быть диагностирован как вернадит (рис. 2). В других слоях глобулы и зерна марганцевых минералов обладают большей кристаллическостью и характеризуются отражениями, свойственными 7 Å- и 10 Å манганитам (обр. ВЮ-70 и ВЮ-67а). Химический анализ (табл. 1) и РФЭ спектры образцов (рис. 3) указывают на преобладание марганца высокой степени валентности. Железо в этих образцах также находится в высшей степени окисленности (Fe^{+3}). По сравнению с обр. ВЮ-67а, марганцевые минералы в образце ВЮ-70 показывают систематически низкие аналитические суммы (90–92 %) элементов (табл. 2), что обычно объясняется потерей в вакууме электронного микроскопа слабо связанной молекулярной воды [25, 28]. Существуют отличия и в содержании межслоевых катионов в марганцевых минералах этих образцов. Содержание калия в них может достигать 3.71 вес. %, Са – 2.66 вес. %, Ва – 7.73 вес. %, Рb – 15.26 вес. %, что позволяет, с некоторым допущением, идентифицировать их как криптомелан ($K_{1-2}Mn^{4+}_8O_{16} \cdot nH_2O$), рансьеит ($CaMn_4O_9 \cdot 3H_2O$), романешит ($Ba_{1-2}Mn^{4+}_8O_{16} \cdot nH_2O$) или коронадит ($PbMn_8O_{16}$) (табл. 2). Но в большинстве они представляют минеральные фазы промежуточного состава, выражающиеся формулами $A_{1-2}Mn^{2+}Mn^{4+}_8O_{16}$ или $AMn^{4+}_8O_{16} \cdot nH_2O$ (где А – K^+ , Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+}), которые некоторыми авторами именуется манганомеланом [29, 30]. Глобулы и зерна, сложенные манганомеланом и криптомеланом, содержат изометричные и струйные выделения безводных оксидов Mn, не содержащих межслоевых катионов, состав которых соответствует пиролюзиту, а также микровыделения алюминиевого вада, содержащего до 10.67 вес. % Al (рис. 4 в; табл. 2, сп.02/3.).

В массивных марганцевых слойках и линзах, сложенных манганомеланом и криптомеланом, максимально высокие содержания Pb, Ва, Fe и Со отмечены близ границ марганцевых и кремнистых слоев, где составы гидроксидов марганца приближаются к коронадиту и романешиту (рис. 4 д, е; табл. 2). Встречаются слойки с почковидными зернами гидрогетита, заключенными в кремнистый цемент, и выделениями манганомелана (рис. 4 з, табл. 2). Из минералов-аксессуаров в самих марганцевых прослоях наиболее распространены сфалерит, монацит, циркон, гетит, барит. Встречаются интерметаллиды вида Cu_5Zn_3 и аурикуприд состава $Au_{0.50}Cu_{0.43}Ag_{0.07}$ (рис. 4 ж).

Морфология и состав марганцевых зерен и слойков позволяют предположить первичную неоднород-

ность состава марганцевого геля, очистку марганцевых минералов-оксидов от посторонних катионов при диагенетической рекристаллизации и их отгонку к границе с кремнистым осадком с последующим выделением аутигенных сульфатов, сульфидов (барит, сфалерит), самородных элементов и интерметаллидов.

ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫЕ ПРОСЛОИ В ПОЗДНЕЮРСКИХ СИЛИЦИТАХ БАСЕЙНА Р. КАТЭН (ЦЕНТРАЛЬНЫЙ СИХОТЭ-АЛИНЬ)

В бассейне р. Катэн марганцеворудные прослои залегают в кремнисто-глинистых отложениях, обнажающихся по руч. Джоо, возраст которых определен по радиоляриям как бат-келловейский [24]. Это время совпадает с эпохой активной вулканической деятельности в сихотэ-алинском бассейне [9]. Марганцевые прослои (4–6 см) образованы послойным скоплением эллипсоидных зерен и глобул (размером 150–200 мкм), заключенных в кремнистый, глинисто-кремнистый и марганцево-кремнистый цемент (рис. 5 а, б). Кроме того, присутствуют тонкие прослои, линзы и прожилки, сложенные целиком оксидами железа и марганца. В некоторых слойках оксиды марганца составляют базальный цемент, в котором заключены скелеты радиолярий или их фрагменты (рис. 5 е). На дифрактограммах образцов (К-83, К-84, К-91), наряду с отражениями кварца и опала-КТ, присутствуют пики 7 Å -х и 10 Å -х манганатов, и, вероятно, пиролюзита (3.11–3.14 Å) и гетита (рис. 2). Минералы практически не содержат молекулярной воды. Их химический состав и рассчитанное формульное выражение соответствуют манганомелану, криптомелану и пиролюзиту (табл. 3). В железомарганцевых ооидах часто присутствует кварцевое ядро, а в оболочке преобладает гетит с обычной примесью Si, Al, P (0.31–0.60 вес. %) и Со (0.32–0.60 вес. %). Марганцевые минералы в оболочке ооидов подчинены гетиту, но местами составляют 60–70 % ее объема и морфологически представляют таблитчатые пластинки и кристаллы, иногда с хорошо выраженной спайностью (рис. 5 в, г, д).

Глинистая примесь в рудных прослоях представлена иллитом состава: $\{K_{0.85}(Al_{1.20}Mg_{0.18}Fe_{0.12}Ti_{0.09})_{1.59}[Al_{1.02}Si_{2.98}O_{10}](OH)_2\}$ и железистым иллитом – $K_{0.48}(Al_{1.73}Fe_{0.63}Mg_{0.12}Ti_{0.04}Mn_{0.03})_{2.53}[Al_{0.17}Si_{3.83}O_{10}](OH)_2$. Полости в раковинах радиолярий выполнены иллитом, близким к глаукониту: $K_{0.51}(Al_{1.39}Fe_{0.83}Mg_{0.10}Mn_{0.07})_{2.39}[Al_{1.02}Si_{2.98}O_{10}](OH)_2 \cdot nH_2O$. В кварцевом цементе рудных слоев присутствуют парагонит, альбит, хлорит, циркон, монацит, сфен, апатит, рутил, церит, а в цементе и прожилках – пирит, галенит, тетраэдрит, самородное серебро и интерметаллиды вида Ni_7Cu_4 (табл. 5). В рудных слоях встречаются мелкие

Таблица 2. Химический состав главных минералов железомарганцевых руд в районе села Хунцелин.

№ сл.	%	O	Na	Mg	Al	Si	P	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Co	Ni	Zn	As	Ba	Pb	Сум-ма	Формула, минерал
Обр. ВЮ-67а																				
30/2 Вес.	34.08		0.19		0.19	0.17	1.06	0.97			57.25						2.11		95.83	$K_{0,20}Ca_{0,18}Ba_{0,11}Al_{0,05}P_{0,04}Mn^{2+}_{0,28}Mn^{4+}_{7,55}O_{16} \cdot 2H_2O$ Манганомелан
Ат.	65.52		0.22		0.17	0.83	0.75				32.05						0.47			
30/3 Вес.	34.62						0.24	0.19			62.37								97.42	$K_{0,05}Ca_{0,03}Mn^{2+}_{0,84}Mn^{4+}_{7,55}O_{16}$ Пиролозит
Ат.	65.37						0.19	0.14			34.30									
30/4 Вес.	33.29						3.71	0.17		0.20	60.41								97.78	$K_{0,73}Ca_{0,03}Ti_{0,03}Mn^{2+}_{1,35}Mn^{4+}_{7,10}O_{16} \cdot H_2O$ Криптомелан
Ат.	63.37						2.89	0.13		0.13	33.48									
30/5 Вес.	34.70						0.19	0.26			61.55								96.70	$K_{0,04}Ca_{0,05}Mn^{2+}_{0,61}Mn^{4+}_{7,65}O_{16}$ Пиролозит
Ат.	65.71						0.15	0.20			33.94									
02/3 Вес.	41.78		0.30	10.67							40.20		0.69	1.06					94.7	$(Mn_{1,96}Zn_{0,04}Mg_{0,03}Ni_{0,03})Al_{1,06}O_3(OH)_4 \cdot H_2O$ Алюминиевый вод
Ат.	69.11		0.33	10.47							19.37		0.31	0.43						
02/4 Вес.	37.13		0.20				1.25	0.77			57.49								96.84	$K_{0,22}Ca_{0,13}Al_{0,05}Mn^{4+}_{7,21}O_{13}(OH)_3 \cdot H_2O$ Манганомелан
Ат.	67.75		0.21				0.93	0.56			30.54									
02/5 Вес.	35.99						0.18	0.23			63.22								99.61	$Ca_{0,04}K_{0,03}Mn^{2+}_{0,42}Mn^{4+}_{7,76}O_{16}$ Пиролозит
Ат.	65.96						0.13	0.17			33.74									
02/6 Вес.	36.47						1.16	0.84			57.57	0.49							96.54	$K_{0,21}Ca_{0,15}Fe_{0,06}Mn^{4+}_{7,36}O_{14}(OH)_2 \cdot 1.5H_2O$ Манганомелан
Ат.	67.30						0.88	0.62			30.94	0.26								
02/ Вес.	35.04		0.35				0.25	0.23	0.31		60.92								98.21	$Al_{0,10}K_{0,04}Ca_{0,06}Ba_{0,06}P_{0,06}Mn^{2+}_{0,64}Mn^{4+}_{7,46}O_{16} \cdot H_2O$ Манганомелан
15 Ат.	65.54		0.39				0.24	0.17	0.23		33.19									
02/ Вес.	35.19						1.44	0.36			61.10	0.49							99.94	$K_{0,27}Ba_{0,07}Ca_{0,07}Fe_{0,06}Mn^{2+}_{0,54}Mn^{4+}_{7,55}O_{16}$ Манганомелан
25 Ат.	65.15						1.09	0.27			32.94	0.26								
02/ Вес.	35.42				0.26		0.19	0.25			62.50								98.62	$Ca_{0,04}K_{0,03}Mn^{2+}_{0,64}Mn^{4+}_{7,65}O_{16} \cdot 0.6H_2O + 0.8\% SiO_2$ Пиролозит + кварц
26 Ат.	65.66				0.28		0.14	0.18			33.74									
02/ Вес.	30.13						0.92				47.29	2.36	2.03			1.32	2.38	8.28	94.72	$Fe_{0,36}Pb_{0,34}Co_{0,29}Ca_{0,2}Ba_{0,15}As_{0,15}Mn^{2+}_{0,36}Mn^{4+}_{6,95}O_{16} \cdot 3H_2O$ Манганомелан
27 Ат.	64.52						0.79				29.49	1.45	1.18			0.61	0.59	1.37		
02/ Вес.	31.27						0.74				46.23	2.63	1.12			0.31	2.06	13.17	97.53	$Pb_{0,52}Fe_{0,30}Co_{0,16}Ca_{0,15}Ba_{0,12}As_{0,03}Mn^{2+}_{6,89}O_{15}(OH) \cdot H_2O$ Коронадит
28 Ат.	65.96						0.62				28.40	1.59	0.64			0.14	0.51	2.15		
02/ Вес.	33.27		0.22				0.76	0.51			55.32	0.76	0.35	0.41			6.23		97.84	$Ba_{0,35}K_{0,15}Fe_{0,10}Ca_{0,10}Al_{0,06}Zn_{0,05}Co_{0,05}Mn^{2+}_{0,34}Mn^{4+}_{7,40}O_{16} \cdot H_2O$ Манганомелан
29 Ат.	65.03		0.26				0.61	0.39			31.48	0.42	0.19	0.20			1.42			
02/ Вес.	30.06		0.64	1.18			0.23	0.37			44.98		0.13			0.61	1.68	17.16	97.03	$Pb_{0,70}Si_{0,36}Al_{0,29}Ba_{0,10}Ca_{0,08}As_{0,07}Co_{0,02}K_{0,05}Mn^{2+}_{0,12}Mn^{4+}_{6,85}O_{16} \cdot H_2O$ Коронад.
30 Ат.	65.15		0.83	1.46			0.20	0.32			28.39		0.07			0.28	0.42	2.87		

Таблица 2. (Окончание).

№ сл.	%	O	Na	Mg	Al	Si	P	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Co	Ni	Zn	As	Va	Pb	Сум-ма	Формула, минерал
21	Вес.	29.02	0.40	0.96	3.78			0.81	0.79		45.74	1.51		0.41					83.42	$Al_{1,24}Mg_{0,35}Fe_{0,24}K_{0,18}Ca_{0,18}Na_{0,15}Ni_{0,06}Mn^{2+}_{1,65}Mn^{4+}_{5,69}O_{16} \cdot 9H_2O$ <i>Манганомелан</i>
	Ат.	62.14	0.59	1.35	4.81			0.71	0.68		28.52	0.92		0.24						
7	Вес.	33.26		1.58	1.36	2.0			0.31		0.62	52.42	0.38						91.94	$P_{0,06}Al_{0,06}Si_{0,05}Mn_{0,02}Ca_{0,01}Co_{0,01}Fe_{0,90}O_{0,5}H_2O$ <i>Гидрогётит</i>
	Ат.	64.67		1.82	1.51	2.01			0.24		0.35	29.19	0.20							
22	Вес.	35.18		2.65	2.53	1.33			0.23		0.64	50.67	0.36						93.59	$Al_{0,09}Si_{0,08}P_{0,04}Mn_{0,01}Co_{0,01}Ca_{0,01}Fe_{0,84}O_{0,4}H_2O$ <i>Гидрогётит</i>
	Ат.	65.42		2.92	2.68	1.28			0.17		0.35	27.00	0.18							
31	Вес.	33.20		1.82	3.14	0.97		0.22	0.29		5.40	45.75							90.80	$Si_{0,11}Mn_{0,09}Al_{0,07}P_{0,03}Ca_{0,01}K_{0,01}Fe_{0,79}O_{0,6}H_2O$ <i>Гидрогётит</i>
	Ат.	64.52		2.10	3.48	0.98		0.18	0.23		3.06	25.47								
36	Вес.	36.29		2.36	2.81	0.86						50.02							92.35	$Si_{0,09}Al_{0,08}P_{0,02}Fe_{0,79}O_{0,5}H_2O$ <i>Гидрогётит</i>
	Ат.	67.12		2.59	2.96	0.82						26.50								

Примечание. В ст. 02/31 также присутствует фтор (2.16 вес. %, 4.1 ат. %). Формулы оксидных марганцевых минералов рассчитывались исходя из количества 16 атомов кислорода в элементарной ячейке. Количество слабо связанной молекулярной воды оценено по разнице аналитической суммы и 100 %, приведенной к формульной единице (по [28]).

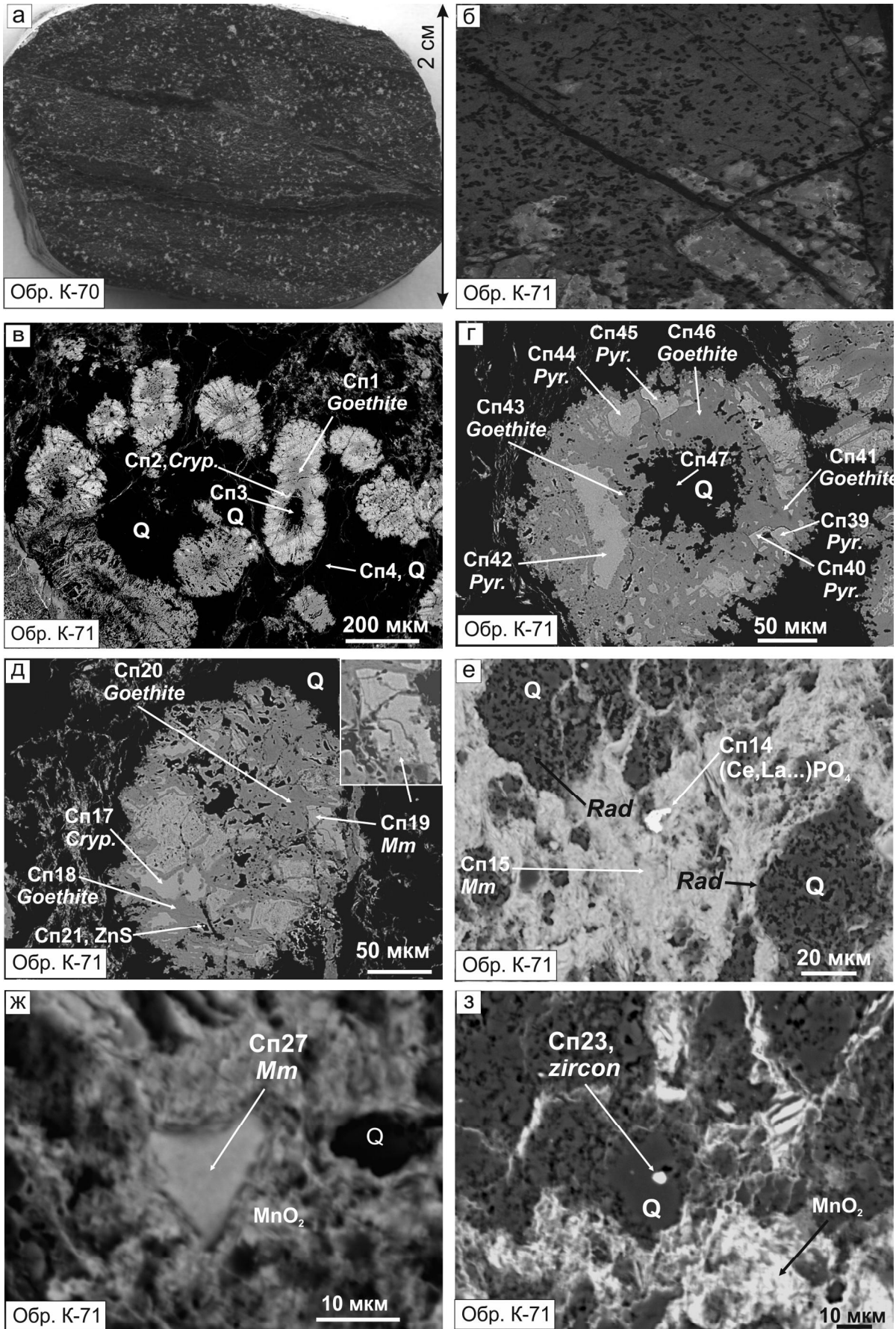
фрагменты оксидно-марганцевых корок (рис. 5 ж) и обломочного кварца с включениями циркона (рис. 5 з).

Для стратиформных железомарганцевых прослоев в юрских силицитах характерны сравнительно низкие содержания железа в марганцевых минералах-оксидах. Это, вероятно, связано как с селективным накоплением железа и марганца в смежных слоях, так и с возможной сепарацией Fe и Mn при раскристаллизации Fe-Mn геля и образовании собственных минеральных фаз в диагенезе и катагенезе.

ЖИЛЬНОЕ МАРГАНЦЕВОЕ РУДОПРОЯВЛЕНИЕ В БАССЕЙНЕ Р. ДАЛЬНЯЯ (ЦЕНТРАЛЬНЫЙ СИХОТЭ-АЛИНЬ, С. ГЛУБИННОЕ)

Жильная марганцевая минерализация вскрыта в дорожном карьере в окрестностях с. Губинное. Она проявлена в тектонической зоне (около 40 м) левостороннего сдвига, оперяющего с запада Центральный Сихотэ-Алинский разлом и прорезающего средне-позднеюрские отложения пожигинской толщи ($J_{2-3} pz$) и выход средне-верхнетриасовых кремней, содержащих прослой углеродистых силицитов. Тектоническая брекчия с рудной минерализацией перекрыта песчаниками и алевролитами средне-позднеальбской холминской свиты ($K_1 hl$). Марганцевая силикатная и гидроксидная минерализация формирует цемент тектонической брекчии и образует марганцевые корки (толщиной от нескольких мм до 4 см) на глыбах кремней. В жильных образованиях содержание Mn варьирует от 1 до 10 %, и отмечаются повышенные содержания Zn, Ni, Co и Ag (табл. 1).

Марганцевую силикатную минерализацию иллюстрирует обр. Гл.42. Он покрыт с поверхности пленкой (толщиной 200 мкм), состоящей на 75–80 % из марганцевого граната и вернадита, заполняющего промежутки между зернами граната, а также редкого (3–5 %) кварца (рис. 6 а, табл. 4). Основную, внутреннюю часть образца слагают спессартин и родонит с подчиненным кварцем и незначительной примесью оксидов марганца, близких по составу к манганиту или нсутиту $\{Mn^{4+}_{1-x}Mn^{2+}_xO_{2-2x}(OH)_{2x}\}$. Оксиды марганца содержат примесь литофильных элементов (Ca, Fe, Mg и Si), но, в отличие от выше рассмотренных стратиформных железомарганцевых образований, не содержат Co, Zn, Ni, Ba и Pb. В составе граната спессартиновый минал преобладает (71–78 %), а гроссуляровый (17–19 %), алмандиновый (2–6.3 %) и пироповый (2–5.3 %) миналы имеют подчиненное значение (табл. 4). Поэтому далее гранат именуется просто спессартином. Текстурные взаимоотношения минералов свидетельствуют в пользу вторичного происхождения минералов-оксидов марганца в силикатных марганцевых рудах, вероятно, за счет окисления родонита.



В марганцевых корках на глыбах кремней (обр. Щ-0111) различаются внешняя ламинарно-слоистая (рис. 6 д) и внутренняя кристаллическая (рис. 6 е) части. В ламинарно-слоистой части светло-серые (на фото) слойки-ламинаы сложены гидроксидами марганца, по составу соответствующими вернадиту: $K_{0,004}Mn_{0,99}O_2 \cdot nH_2O$ или $Ca_{0,005}Mn_{0,99}O_2 \cdot nH_2O$ (рис. 6 д; табл. 4, сп. 04/1-6). Разделяющие их темные прослои имеют алюмосиликатный состав и содержат преимущественно слюды и другие слоистые силикаты. Внутренняя часть корок зернистая, с ромбоэдрическими кристаллами (рис. 6 е, ж), заключенными в кварце и алюмосиликатной массе, по составу $\{K_{0,34}(Mn_{1,70}Fe_{0,85}Mg_{0,18}Zn_{0,01})_{2,74}Al_{0,98}[Al_{1,22}Si_{2,78}O_{10}](OH,F)_2\}$ близкой к манганомелану или марганцевому гидробиотиту (рис. 6 е, сп. 8). Для отдельных кристаллов характерно зональное строение, где зоны, сложенные гидроксидами Mn, обогащенными Al и Ca (серые на фото), чередуются с зонами, сложенными практически чистыми гидроксидами Mn (более светлые). Состав тех и других соответствует вернадиту (рис. 6 е, ж; табл. 4, сп. 09/4, 5. 6, 7, 9). Зональное строение является свидетельством периодического изменения состава растворов при росте кристаллов, образующих марганцевую корку. Не свойственная вернадиту ромбоэдрическая форма зерен позволяет предположить его образование в гипергенных условиях путем псевдоморфного замещения образующих ромбоэдри карбонатов марганца или пирохроита ($Mn^{2+}[OH]_2$) вследствие окисления Mn^{2+} в Mn^{4+} в условиях инфильтрации богатых кислородом атмосферных вод. Некоторые минералы в железомарганцевых корках содержат до 3.6 вес. % K, а их химический состав и формульное выражение более соответствует криптомелану $KMn_8O_{16} \cdot nH_2O$ (табл. 4, обр. Гл-41). Судя по рентгенограммам порошковых препаратов, преобладает 7 Å-й манганит, вероятно бернесит или рансьеит, и присутствует гетит (рис. 2, обр. Гл-49). Гидроксиды Mn в жильном рудопроявлении у с. Глубинное не содержат Co, Zn, Ni, Ba и Pb, но иногда включают V и P и имеют высокие содержания F (табл. 4), что не характерно для марганцевых минералов-оксидов рас-

смотренных выше стратиформных железомарганцевых образований (ЖМО).

Присутствующие в марганцевых корках района с. Глубинное силикаты представлены мусковитом ($K_{0,90}Mg_{0,07}Al_{2,14}[Al_{0,55}Si_{3,45}O_{10}](OH)_2$), реже фукситом ($(K, Na)_{0,73}(Fe, Mg)_{0,18}Cr_{1,75}Al_{0,55}[Al_{1,55}Si_{2,45}O_{10}](OH)_2$ ($Cl_{0,08}S_{0,05}$)) и марганцевистым хлоритом ($Mg_{2,48}Mn_{1,67}Fe_{0,96}Ca_{0,04}Al_{1,23}[Al_{1,05}Si_{2,95}O_{10}](OH)_8 \cdot nH_2O$). Встречаются Ba-содержащий ортоклаз и циркон. Спектр минералов-аксессуаров широк (табл. 5). Установлены магнетит, барит, смальтин, халькопирит, пирротин, пентландит, галенит, аргентит, циркон, сфен, монацит, церианит, самородное серебро (с примесью Cl, Te и U), самородные W, Cu, Zn, Ni, интерметаллиды: Cu_5Zn_3 , $(Pd, Pt)_5Cu$, $(Pd, Pt)_4Cu$ и Pd_4Cu (табл. 5). Распространены крупные (30–120 мкм) кристаллы сульфоарсенидов Co и Ni, среди которых преобладают Ni-содержащий кобальтин и Co-содержащий герсдорфит (рис. 7). Следует отметить, что содержания Co в стратиформных марганцевых рудах районов с. Хунцелин и бас. р. Катэн (табл. 1) значительно выше, чем в жильных, однако собственных минералов кобальта в них установлено не было (табл. 5). Спектр редкоземельных минералов в жильных рудах разнообразнее, чем в стратиформных. Кроме распространенных фосфатов и оксидов (монацит, церианит, ксенотим) встречаются силикаты и алюмосиликаты редких земель. Похожие спессартин-родонитовые руды описаны в Ольгинском районе Приморского края, где они считаются продуктом высокотемпературных гидротермально-метасоматических процессов [15, 23].

ИСТОЧНИКИ ВЕЩЕСТВА, УСЛОВИЯ И ОБСТАНОВКИ РУДООБРАЗОВАНИЯ

По условиям залегания и другим геологическим характеристикам стратиформные марганцевые образования Сихотэ-Алиня во многом сходны с пластовыми марганцевыми месторождениями Японии [7] и Береговых хребтов Калифорнии, относимыми к «францисканскому типу» [33]. Руды этого типа считаются результатом подводной гидротермальной деятельности в океане, отлагавшимися в рифтовых долинах, в

Рис 5. Прослои железомарганцевых руд в позднеюрских силицитах в бассейне р. Катэн.

а, б – слои с высокой концентрацией (60–80 %) ЖМ-микроконкреций в кварцевом цементе и прослоями массивных марганцевых руд; в–д – железомарганцевые ооиды с кварцевыми ядрами в глинисто-кварцевом базальном цементе. На фоне преобладающего гетита (Goethite) выделяются кристаллы и кристаллические агрегаты манганомелана (Mm), пиролюзита (Pyl.) и криптомелана (Стур.); е – слоек с окварцованными радиоляриями (Rad) и кварцевым (Q) детритом (темные) погруженными в марганцево-оксидном цементе (светлый) состава $K_{0,05}Mn_{0,86}Fe_{0,03}Al_{0,05}Si_{0,08}O_2$, в центре – зерно редкоземельного фосфата (Сп.14); ж – мелкий фрагмент марганцевой корки состава $K_{0,05}Mn_{0,99}Fe_{0,02}Al_{0,008}Si_{0,01}O_2$ в марганцево-оксидном цементе; з – циркон (5 мкм) в кварцевом обломке (0.02×0.03 мм), заключенном в марганцево-оксидном цементе.

Таблица 3. Химический состав минералов железомарганцевых прослоев в бассейне р. Катэн (обр. К-71).

№ Сп.	%	O	Na	Al	Si	P	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Co	Zn	Va	Сумма	Формула, минерал
2	Вес.	35.19					2.48	0.18		59.25	1.55		0.15	1.07	99.88	$K_{0.46}Fe_{0.20}Va_{0.06}Ca_{0.03}Zn_{0.02}Mn^{2+}_{0.32}$
	Ат.	65.00					1.88	0.13		31.87	0.82		0.07	0.23		$Mn^{4+}_{7.52}O_{16}$ Криптомелан
6	Вес.	34.89					3.61			60.90				0.54	99.94	$K_{0.68}Va_{0.02}Mn^{2+}_{0.62}Mn^{4+}_{7.51}O_{16}$
	Ат.	64.42					2.73			32.74				0.12		Криптомелан
7	Вес.	35.35	0.49				2.47	0.21		59.78	1.31			1.12	100.72	$K_{0.46}Na_{0.15}Ca_{0.04}Fe_{0.17}Va_{0.06}Mn^{2+}_{0.46}$
	Ат.	64.43	0.62				1.85	0.16		31.83	0.69			0.24		$Mn^{4+}_{7.44}O_{16}$ Криптомелан
17	Вес.	35.51	0.52				2.49	0.22		59.97	0.94			1.34	100.99	$K_{0.46}Na_{0.16}Ca_{0.04}Fe_{0.12}Va_{0.07}Mn^{2+}_{0.35}$
	Ат.	64.72	0.66				1.86	0.16		31.83	0.49			0.28		$Mn^{4+}_{7.52}O_{16}$ Криптомелан
19	Вес.	35.41					1.68			60.44	1.09			0.99	99.61	$K_{0.31}Fe_{0.14}Va_{0.05}Mn^{2+}_{0.32}Mn^{4+}_{7.63}O_{16}$
	Ат.	65.42					1.27			32.52	0.58			0.21		Манганомелан
27	Вес.	35.11		0.25	0.37		1.94			59.83	1.10				98.59	$K_{0.36}Fe_{0.14}Si_{0.10}Al_{0.07}Mn^{2+}_{0.57}Mn^{4+}_{7.37}O_{16}$
	Ат.	65.02		0.27	0.39		1.47			32.26	0.58					Манганомелан
39	Вес.	36.89		0.16	0.18		0.30	0.17		61.86	1.07			0.69	101.32	$Fe_{0.13}K_{0.07}Si_{0.04}Na_{0.04}Va_{0.03}Ca_{0.03}Mn^{2+}_{0.03}$
	Ат.	66.25		0.17	0.18		0.22	0.12		32.36	0.55			0.14		$Mn^{4+}_{7.79}O_{16}$ Пирролизит
40	Вес.	36.54			0.14		0.24	0.21		60.73	2.13			0.76	100.75	$Fe_{0.27}Va_{0.04}K_{0.04}Si_{0.04}Ca_{0.04}Mn^{2+}_{0.09}$
	Ат.	66.21			0.15		0.18	0.15		32.05	1.11			0.16		$Mn^{4+}_{7.66}O_{16}$ Пирролизит
42	Вес.	36.11		0.25	0.04		2.32	0.23		59.56	1.06		0.07	1.04	100.43	$K_{0.42}Fe_{0.13}Va_{0.05}Ca_{0.04}Zn_{0.01}Mn^{4+}_{7.69}O_{16}$
	Ат.	65.70		0.13	0.05		1.73	0.17		31.56	0.55		0.03	0.22		Пирролизит
44	Вес.А	36.00		0.13	0.13		0.28	0.19		61.95	1.18			0.47	100.19	$Fe_{0.15}K_{0.05}Si_{0.03}Ca_{0.03}Va_{0.02}Mn^{2+}_{0.40}$
	Т.	65.82		0.13	0.13		0.21	0.14		32.99	0.62			0.10		$Mn^{4+}_{7.62}O_{16}$ Пирролизит
45	Вес.	36.47					0.26	0.17		62.65	0.78			0.51	100.84	$Fe_{0.10}K_{0.05}Ca_{0.03}Va_{0.03}Mn^{2+}_{0.24}Mn^{4+}_{7.76}O_{16}$
	Ат.	66.10					0.19	0.12		33.07	0.41			0.11		Пирролизит
1	Вес.	37.71		0.69	1.53	0.38				5.27	51.22	0.41			97.21	$(Mn_{0.08}Si_{0.05}Al_{0.02}P_{0.01}Co_{0.01})Fe_{0.78}OOH$
	Ат.	67.94		0.73	1.57	0.35				2.77	26.44	0.20				Гётит
5	Вес.	38.46		0.79	1.40	0.60				4.71	50.88	0.49			97.33	$(Mn_{0.07}Si_{0.04}Al_{0.02}P_{0.02}Co_{0.01})Fe_{0.76}OOH$
	Ат.	68.54		0.83	1.42	0.56				2.44	25.97	0.24				Гётит
8	Вес.	37.54		0.48	2.06	0.23				2.08	54.52	0.60			97.51	$(Mn_{0.03}Si_{0.06}Al_{0.02}P_{0.01}Co_{0.01})Fe_{0.83}OOH$
	Ат.	67.63		0.52	2.12	0.21				1.09	28.14	0.29				Гётит
18	Вес.	37.72		0.65	1.80	0.43				2.38	53.51	0.56			97.03	$(Mn_{0.04}Si_{0.05}Al_{0.03}P_{0.01}Co_{0.01})Fe_{0.81}OOH$
	Ат.	67.94		0.69	1.85	0.40				1.25	27.61	0.27				Гётит
20	Вес.	37.91		1.05	1.54	0.63				1.99	53.53	0.32			96.97	$(Mn_{0.03}Si_{0.05}Al_{0.03}P_{0.02}Co_{0.01})Fe_{0.81}OOH$
	Ат.	68.02		1.12	1.57	0.58				1.04	27.51	0.16				Гётит
41	Вес.	37.30		0.59	1.87	0.31				3.96	52.65	0.35			97.04	$(Mn_{0.06}Si_{0.06}Al_{0.02}P_{0.009}Co_{0.004})Fe_{0.81}OOH$
	Ат.	67.56		0.63	1.93	0.29				2.09	27.32	0.17				Гётит
43	Вес.	37.35		0.37	1.80	0.28				2.48	54.07	0.41			96.76	$(Mn_{0.04}Si_{0.05}Al_{0.01}P_{0.008}Co_{0.006})Fe_{0.83}OOH$
	Ат.	67.83		0.39	1.86	0.27				1.31	28.13	0.20				Гётит
46	Вес.	37.84		0.68	1.70	0.45				3.60	56.20	0.37			97.23	$(Mn_{0.06}Si_{0.05}Al_{0.02}P_{0.012}Co_{0.005})Fe_{0.80}OOH$
	Ат.	67.98		0.73	1.74	0.42				1.88	27.07	0.18				Гётит

Таблица 4. Химический состав марганцевых минералов в карьере близ с. Глубинное.

№ Стл.	%	O	F	Na	Mg	Al	Si	P	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Br	Сум-ма	Формула, минерал
Обр. Гл-41																
17	Вес.	32.08			0.57	0.40	0.40	3.63				53.49	0.91		91.07	$K_{0.74}Al_{0.17}Fe_{0.13}Si_{0.11}Mn^{2+}_{0.58}Mn^{4+}_{7.19}O_{16} \cdot 4H_2O$ Криптомелан
	Ат.	64.20			0.68	0.45	2.97					31.18	0.52			
30	Вес.	32.15			0.65	0.51	3.07					51.71	2.71		90.80	$K_{0.63}Fe_{0.39}Al_{0.19}Si_{0.13}Mn^{2+}_{0.48}Mn^{4+}_{7.02}O_{16} \cdot 5H_2O$ Криптомелан
	Ат.	64.40			0.77	0.59	2.52					30.17	1.55			
28	Вес.	32.22			0.37	1.74	0.58					52.13	2.58		89.62	$Si_{0.49}Fe_{0.37}K_{0.12}Al_{0.11}Mn^{2+}_{0.84}Mn^{4+}_{6.70}O_{16} \cdot 5H_2O$ Манганомелан + кварц
	Ат.	64.97			0.45	2.00	0.48					30.61	1.49			
Обр. Гл-42 (Оксиды Mn)																
3	Вес.	39.13			0.40	0.62	0.40	0.62				56.76	0.65		97.98	$Ca_{0.10}Fe_{0.08}K_{0.07}Mn^{4+}_{6.76}O_{11}(OH)_5$ Манганит
	Ат.	69.44			0.29	0.44	0.44	0.44				29.34	0.33			
4	Вес.	39.96			0.44	0.64	0.44	0.64				56.06	0.93		98.02	$Fe_{0.11}Ca_{0.10}K_{0.07}Mn^{4+}_{6.54}O_{11}(OH)_5$ Манганит
	Ат.	70.12			0.32	0.45	0.32	0.45				28.65	0.47			
6	Вес.	39.80			0.13	0.13	0.52	0.53				56.80	1.02		98.79	$Fe_{0.12}Ca_{0.09}K_{0.09}Si_{0.03}Mn^{4+}_{6.65}O_7(OH)_9$ Манганит
	Ат.	69.67			0.13	0.13	0.37	0.37				28.95	0.51			
13	Вес.	42.85			0.62	0.28	0.49	0.89				53.68	1.30		100.10	$Mg_{0.13}Fe_{0.14}Ca_{0.13}K_{0.07}Si_{0.06}Mn^{4+}_{5.84}O_8(OH)_8$ Манганит
	Ат.	71.45			0.68	0.27	0.33	0.59				26.07	0.62			
21	Вес.	41.78			0.51	0.19	0.31	0.89				54.71	1.92		100.30	$Fe_{0.21}Ca_{0.14}Mg_{0.13}K_{0.05}Si_{0.04}Mn^{4+}_{6.10}O_{10}(OH)_6$ Манганит
	Ат.	70.59			0.56	0.18	0.22	0.60				26.92	0.93			
43	Вес.	43.18			0.29	0.99	0.38	1.19				55.29	0.64		101.95	$Ca_{0.18}Mg_{0.07}Fe_{0.07}K_{0.06}Si_{0.05}Mn^{4+}_{5.97}O_9(OH)_7$ Манганит
	Ат.	70.96			0.31	0.93	0.26	0.78				26.46	0.30			
28	Вес.	40.99			0.72	0.21	0.53	0.79				55.72	0.87		99.83	$Mg_{0.19}Ca_{0.12}Fe_{0.10}K_{0.08}Si_{0.05}Mn^{4+}_{6.33}O_{10}(OH)_6$ Манганит
	Ат.	69.96			0.81	0.20	0.37	0.54				27.69	0.42			
Обр. Гл-42 (Силикаты Mn)																
1	Вес.	41.57			0.71	10.13	16.16	4.33	0.71	24.01	2.14				99.87	$Mn_{2.02}Ca_{0.50}Fe_{0.18}Mg_{0.15}Ti_{0.07}Al_{1.73}[Si_{0.89}O_4]_3$ Гранат: Спес. = 70,9%; Гросс. = 17,5%; Альм. = 6,3%; Пирон = 5,3%
	Ат.	62.14			0.80	8.98	13.77	2.58	0.36	10.45	0.92					
2	Вес.	41.75			0.80	10.07	16.18	3.55	0.43	24.63	1.96				99.36	$Mn_{2.06}Ca_{0.41}Fe_{0.16}Mg_{0.15}Ti_{0.04}Al_{1.72}[Si_{0.88}O_4]_3$ Гранат: Спес. = 74%; Гросс. = 15%; Альм. = 6; Пирон = 5%
	Ат.	62.54			0.78	8.95	13.80	2.12	0.21	10.75	0.84					
5	Вес.	40.34			0.45	10.16	15.93	4.23	0.79	26.76	1.05				99.72	$Mn_{2.32}Ca_{0.50}Fe_{0.09}Mg_{0.09}Ti_{0.08}Al_{1.79}[Si_{0.90}O_4]_3$ Гранат: Спес. = 77%; Гросс. = 17%; Альм. = 3%; Пирон = 3%
	Ат.	61.33			0.45	9.16	13.79	2.57	0.40	11.84	0.46					
7	Вес.	39.43			0.36	10.58	16.71	4.63	0.75	26.49	2.29				101.24	$Mn_{2.35}Ca_{0.56}Fe_{0.20}Mg_{0.07}Ti_{0.08}Al_{1.91}[Si_{0.97}O_4]_3$ Гранат: Спес. = 73%; Гросс. = 18%; Альм. = 6%; Пирон = 2%
	Ат.	59.80			0.36	9.52	14.44	2.81	0.38	11.70	1.00					

Таблица 4. (Продолжение).

№ Ст.	%	O	F	Na	Mg	Al	Si	P	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Br	Сум- ма	Формула, минерал
12	Вес. Ат.	41.39 61.18			0.17 0.17	10.68 9.36	16.33 13.75			5.07 2.99	0.44 0.22	27.93 12.02	0.72 0.30		102.73	$Mn_{2,36}Ca_{0,59}Fe_{0,06}Mg_{0,03}Ti_{0,04}Al_{1,84}[Si_{0,90}O_4]_3$ Гранат: Спес. = 78 %; Гросс. = 19%; Альм. = 2 %; Пироп = 1 %
24	Вес. Ат.	40.24 60.18			0.48 0.47	10.66 9.45	16.86 14.36			4.62 2.76	0.62 0.31	27.66 12.05	0.98 0.42		102.13	$Mn_{2,41}Ca_{0,55}Fe_{0,08}Mg_{0,09}Ti_{0,06}Al_{1,88}[Si_{0,95}O_{12}]_3$ Гранат: Спес. = 77%; Гросс. = 18 %; Альм. = 3%; Пироп = 3 %
23	Вес. Ат.	37.48 58.85			3.08 3.18		22.35 19.99			4.98 3.12		29.68 13.57	2.85 1.28		100.42	$Mn_{0,69}Ca_{0,16}Mg_{0,16}Fe_{0,02}Si_{1,02}O_3$ Родонит
26	Вес. Ат.	37.84 59.83					21.90 19.73			5.02 3.17		36.92 17.00	0.61 0.28		102.29	$Mn_{0,85}Ca_{0,16}Fe_{0,01}Si_{0,99}O_3$ Родонит
27	Вес. Ат.	38.37 59.12			3.14 3.19		22.71 19.93			4.19 2.58		30.86 13.85	3.03 1.34		102.30	$Mn_{0,70}Ca_{0,13}Mg_{0,16}Fe_{0,07}Si_{1,01}O_3$ Родонит
44	Вес. Ат.	38.27 59.99			0.74 0.77		21.58 19.27			4.58 2.87		36.24 16.54	1.25 0.56		102.67	$Mn_{0,83}Ca_{0,14}Mg_{0,04}Fe_{0,03}Si_{0,96}O_3$ Родонит
65	Вес. Ат.	39.50 60.30			1.22 1.23		22.34 19.43			5.44 3.32		33.24 14.78	2.16 0.95		103.92	$Mn_{0,74}Ca_{0,17}Mg_{0,06}Fe_{0,05}Si_{0,97}O_3$ Родонит
Обр. Ш-01116																
04/1	Вес. Ат.	31.97 67.55							0.20 0.18			52.47 32.28			84.64	$K_{0,04}Mn^{4+}_{7,65}O_{15}(OH) \cdot 8H_2O$ Вернадит
04/2	Вес. Ат.	31.49 67.32										52.51 32.68			84.00	$Mn^{4+}_{7,77}O_{15}(OH) \cdot 8H_2O$ Вернадит
04/3	Вес. Ат.	32.89 66.88							0.19 0.16			55.56 32.96			88.74	$Ca_{0,04}Mn^{4+}_{7,89}O_{16} \cdot 5 \cdot 5H_2O$ Вернадит
04/4	Вес. Ат.	32.63 68.21										52.21 31.79			84.84	$Mn^{4+}_{7,46}O_{15}(OH) \cdot 7H_2O$ Вернадит
04/5	Вес. Ат.	26.78 64.68										50.22 35.32			77.0	$Mn^{2+}_{1,46}Mn^{4+}_{7,27}O_{16} \cdot 13 \cdot 7H_2O$ Вернадит
04/6	Вес. Ат.	33.12 68.47							0.16 0.13			52.15 31.40			85.43	$K_{0,03}Mn^{4+}_{7,34}O_{13}(OH)_3 \cdot 7H_2O$ Вернадит
04/15	Вес. Ат.	31.18 62.32	3.58 6,03	0.61 0.85		0.36 0.43	0.51 0.58					51.19 29.80			87.43	$Na_{0,20}Si_{0,16}Al_{0,11}Mn^{4+}_{6,98}O_{13}(OH,F)_3 \cdot 6H_2O$ Вернадит?
04/20	Вес. Ат.	31.55 65.50		0.56 0.82								55.71 33.68			87.82	$Na_{0,20}Mn^{2+}_{0,6}Mn^{4+}_{7,63}O_{16} \cdot 6H_2O$ Вернадит
04/28	Вес. Ат.	31.54 65.32							0.20 0.16			56.88 34.30		0.54 0.22	89.16	$Ca_{0,04}Mn^{2+}_{0,78}Mn^{4+}_{7,59}O_{16}Br_{0,05} \cdot 5H_2O$ Вернадит
04/29	Вес. Ат.	23.34 60.95				0.57 0.89	0.18 0.26		0.22 0.24	0.27 0.28		49.14 37.37			73.73	$Al_{0,23}Ca_{0,07}K_{0,06}Si_{0,07}Mn^{2+}_{4,21}Mn^{4+}_{5,60}O_{16} \cdot 18H_2O$ Вернадит

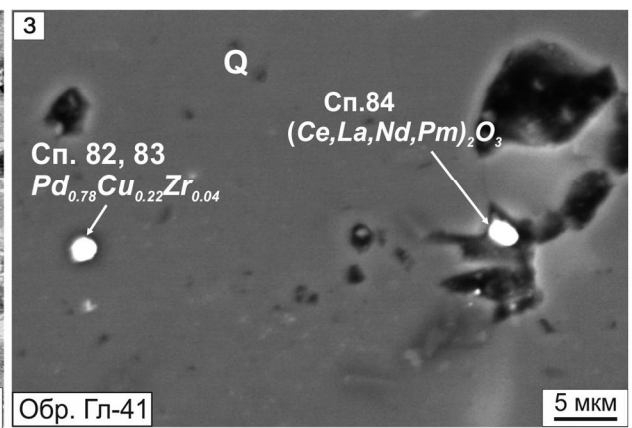
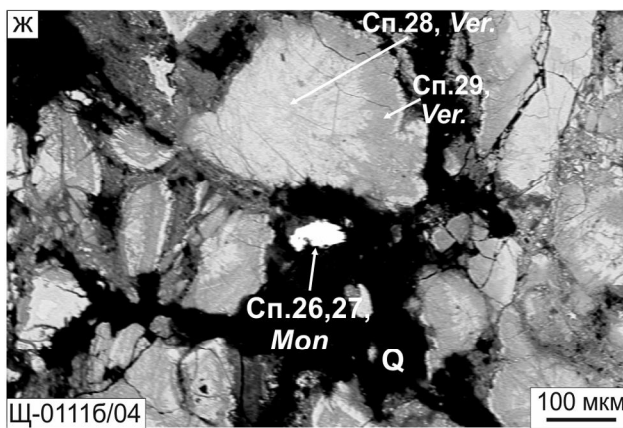
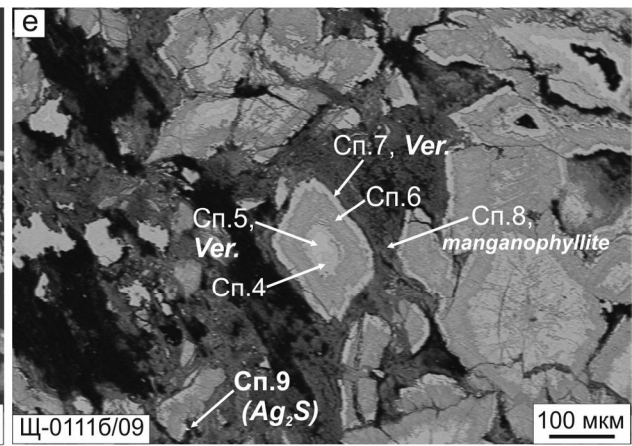
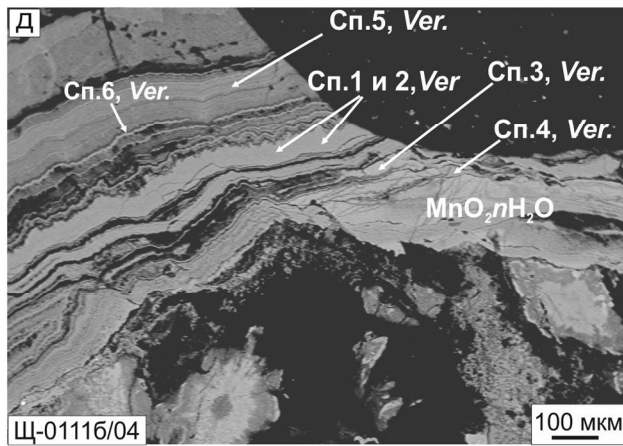
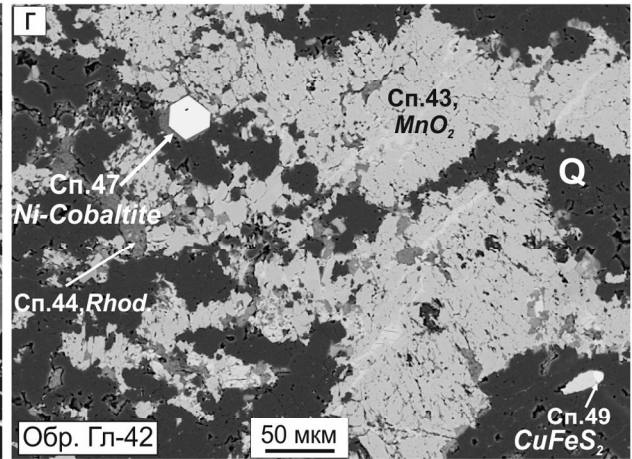
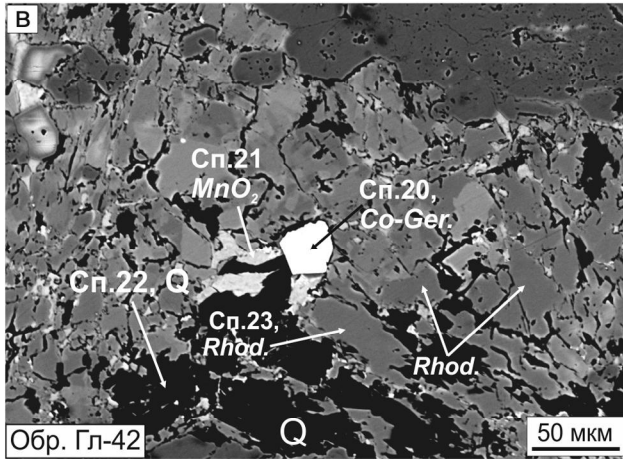
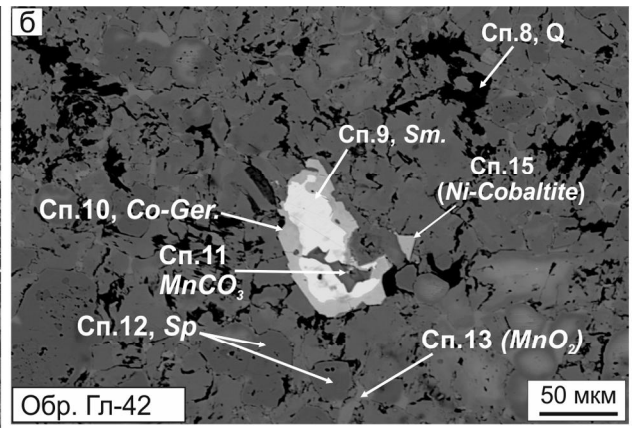
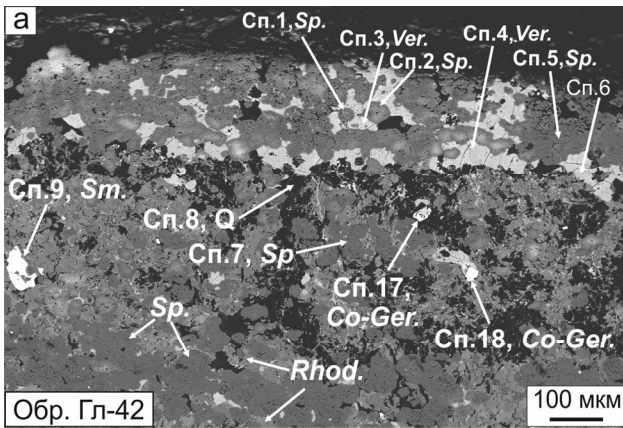
Таблица 4. (Окончание).

№ Ст.	%	O	F	Na	Mg	Al	Si	P	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Br	Сум-ма	Формула, минерал
04/43	Вес.	31.05	4.42		1.13	0.64	0.28	0.20		0.28		47.76	4.64		90.12	$Fe_{0.61}Al_{0.31}Si_{0.17}Ca_{0.05}K_{0.04}Mn^{4+}_{6.40}O_{13}(OH,F)_3 \cdot 5H_2O$ <i>Вернадит?</i>
	Ат.	60.60	7.27		1.31	0.71	0.22	0.16		0.22		27.14	2.59			
04/44	Вес.	30.35	3.30		1.30	0.73	0.32	0.26		0.32		47.32	6.44		90.01	$Fe_{0.89}Al_{0.37}Si_{0.20}P_{0.06}Ca_{0.06}Mn^{4+}_{6.66}O_{15}F \cdot 5H_2O$ <i>Вернадит?</i>
	Ат.	60.46	5.53		1.53	0.83	0.25	0.26		0.25		27.45	3.67			
09/1	Вес.	28.96										54.33			83.29	$Mn^{2+}_{1.48}Mn^{4+}_{7.26}O_{16} \cdot 9H_2O$ <i>Вернадит</i>
	Ат.	64.67										35.33				
09/2	Вес.	29.66								0.17		54.57			84.41	$Ca_{0.04}Mn^{2+}_{1.18}Mn^{4+}_{7.39}O_{16} \cdot 8H_2O$ <i>Вернадит</i>
	Ат.	65.02								0.15		34.83				
09/4	Вес.	30.40								0.15		54.66			85.21	$Ca_{0.04}Mn^{2+}_{1.18}Mn^{4+}_{7.39}O_{16} \cdot 8H_2O$ <i>Вернадит</i>
	Ат.	65.55								0.13		34.32				
09/5	Вес.	27.87										53.83			81.70	$Mn^{2+}_2Mn^{4+}_7O_{16} \cdot 10H_2O$ <i>Вернадит</i>
	Ат.	64.00										36.00				
09/6	Вес.	26.41			0.61					0.26		50.63			77.90	$Ca_{0.06}Al_{0.22}Mn^{2+}_{2.24}Mn^{4+}_{6.69}O_{16} \cdot 13H_2O$ <i>Вернадит</i>
	Ат.	63.46			0.87					0.25		35.43				
09/7	Вес.	30.08										53.88			83.96	$Mn^{2+}_{0.7}Mn^{4+}_{7.65}O_{16} \cdot 8H_2O$ <i>Вернадит</i>
	Ат.	65.72										34.28				

Примечание. Минеральный состав граната: спес. – спессартин, гросс – гроссуляр, альм. – алмандин.

западинах и на склонах океанических хребтов [33]. Однако в рудных прослоях Наданьхада-Алиня, Центрального Сихотэ-Алиня и вмещающих их породах присутствует материал выветривания и эрозии сиалических магматических и метаморфических пород: обломочный кварц, КППШ, альбит, каолинит, мусковит, парагонит, иллит, циркон, монацит, касситерит, рутил, сфен, что, скорее, свидетельствует в пользу окраинно-морских обстановок накопления рудных слоев. Многие рудные минералы-аксессуары (галенит, пирит, барит, интерметаллические соединения меди и цинка, золото, самородное серебро, редкоземельные фосфаты и др.) присутствуют и в современных ЖМ-илах и корках Охотского и Японского морей, многие из которых связываются с подводной гидротермальной деятельностью [2, 3, 4]. Другими исследователями утверждается, что на формирование минерального и химического состава ЖМО этих морей местами оказывали значительное влияние также и гидрогенные процессы [21, 22].

Минеральный и химический состав железомарганцевых руд Сихотэ-Алиня в целом отличается от состава ЖМО пелагических областей Тихого океана. В последних значительная роль принадлежит 10\AA – манганатам (асболану, бузериту, асболан-бузериту, тодорокиту), а также Fe-вернадиту и тонкодисперсным гидроксидам железа (Mn-фероксигиту и гидрогетиту) [1, 5, 13, 25, 28]. Среднее отношение Mn/Fe в конкрециях пелагических областей Тихого океана, в зависимости от района, варьирует от 0.6 до 2.2, а в корках находится в пределах 0.8–1.7 [5]. Исключение составляет восточная периферия океана, где среднее отношение Mn/Fe составляет 13.3 и 23.4 [5]. В юрских стратиформных рудах Сихотэ-Алиня и Наданьхада-Алиня отношение Mn/Fe находится в пределах 10.8–27 (табл. 1), как в ЖМК периферических частей океана, например, в Гватемальской котловине (разлом Сикейрос), где предполагалось образование ЖМ-конкреций за счет поступления гидротермального марганца [13, 35]. Также (как в конкрециях зоны разлома Сикейрос) высоки и значения модуля $(Fe+Mn)/Ti$ (240–583). Это, однако, на порядок превышает величину данного модуля в гидрогенных железомарганцевых конкрециях и корках Императорского хребта, зоны Клариион-Клиппертон и подводных гор Западной Пацифики (от 26 до 75, по [13, 35]). Гидрогенные океанические ЖМО, кроме того, отличаются более высокими содержаниями Cu, Ni и Co [31] в результате большего времени нахождения железомарганцевых коллоидных частиц во взвеси и длительной сорбции металлов из морской воды.



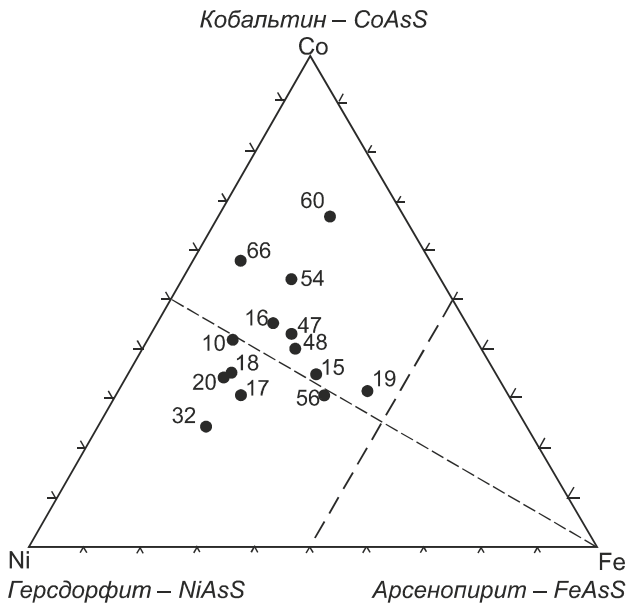


Рис. 7. Состав сульфоарсенидов кобальта и никеля в силикатных марганцевых рудах района с. Глубинное.

Вулканическая деятельность в бат-келловейское время породила толщи туфов и лав пикритовых и щелочных базальтоидов, распространенных от юга Приморья до низовьев р. Амур, а ультраосновной магматизм привел к формированию даек меймечитов, крупных массивов пироксенитов и габброидов вблизи рубежа юрского и мелового периодов [8, 12, 14, 26, 27, 34]. Поствулканическая гидротермальная деятельность в позднем титоне проявилась в высоких абсолютных массах поступления и накопления Mn в терригенно-кремнистых отложениях Центрального Сихотэ-Алиня [9]. Подводные гидротермы, связанные с основным и ультраосновным магматизмом, по-видимому, были главной причиной образования стратиформных марганцевых руд.

Жильное рудопроявления района с. Глубинное формировалось значительно позднее, под влиянием высокотемпературных гидротермально-метасоматических процессов, связанных с внедрением гранит-гранодиоритовых интрузий татибинского комплекса ($\gamma K_1 t$), датируемых альбским веком [14]. В нем пре-

обладают силикаты (родонит и спессартин) и гидроксиды марганца (манганит, криптомелан, вернадит), но в отличие от стратиформных, сами марганцевые минералы не содержат Co, Ni, Pb и Ba. Жильные вернадиты, вероятно, являются поздним продуктом гидратации и окисления силикатов, карбонатов или первичных оксидов Mn в гипергенных условиях. Эти руды отличаются разнообразием акцессорных минералов, обилием сульфидов и сульфоарсенидов Co и Ni, присутствием платиноидов. Ранее в триасовых силикатах на данной площади была установлена борная силикатная, датолит-данбуритовая минерализация [11]. Как и присутствие в марганцевых гидроксидах F и Br, это свидетельствует о кислотном характере растворов, циркулировавших как в зоне разрыва, так и по трещинам в литифицированных триасово-юрских осадочных толщах. Источником Mn, Co, Zn, Ba, Zn, Pb и платиноидов в жильных рудах могли служить залегающие ниже по разрезу стратиформные юрские железомарганцевые руды и триасовые углеродистые силициты, обладающие повышенными содержаниями этих рудных элементов [10].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Марганцевые руды в мезозойских толщах Сихотэ-Алиня, по-видимому, являются продуктом и индикатором поствулканической средне-позднеюрской гидротермальной деятельности, точное время, масштаб и значение которой еще требуют оценки. Данная работа отчасти восполняет пробелы в изучении их минералогии и направлена на получение вещественно-генетических характеристик, пригодных для полноценного сравнения с ЖМО современных окраинных морей, которые к настоящему времени в геохимическом и минералогическом отношении даже лучше изучены. Аналогичные подводно-гидротермальные, гидротермально-метасоматические и метаморфизованные марганцевые руды могут быть экономически значимыми для получения марганцевых продуктов и попутных металлов (Au, W, PGE и других) [6, 33]. Наиболее благоприятные условия для формирования рудных тел в западинах морского дна существовали в местах, в которых подводно-гидротермальная

Рис. 6. Жильная марганцевая минерализация в районе с. Глубинное.

а – кварц-спессартин-родонитовая порода (обр. Гл-42) с включениями смальтина (Sm) и Со-герсдорфита (Co-Ger.). Sp. – спессартин, Rhod. – родонит, Ver. – вернадит; б – кварц-спессартин-родонитовая порода (обр. Гл-42) с крупным зерном смальтина (Sp. 9) в оболочке Со-герсдорфита (Sp. 10) и включением родохрозита (Sp. 11); в, г – Со-герсдорфит (Sp. 20), Ni-кобальтин (Sp.47) и халькопирит (Sp. 49) в кварц-спессартин-родонитовой породе Гл.-42; д – внешняя ламинарно-слоистая часть оксидно-марганцевой корки Ш-0111б; е – внутренняя кристаллическая часть марганцевой корки Ш-0111б, состоящая из зональных кристаллов-ромбоздров марганцево-гидроксидного состава, заключенных в кварцевый цемент и манганофиллитовый матрикс (Sp. 8); ж – зерно монацита (Mon.) в кварцевом цементе во внутренней части корки; з – медистый палладий и церит? (Sp.84) в кремнистом субстрате марганцевой корки.

Таблица 5. Минералы-аксессуары в марганцевых рудах по данным микрозондового анализа.

Минерал		Кол-во, шт.	Кварцевый цемент	Поры и кварцевые прожилки	Марганцевые глобулы	Железистый цемент	(I) Марганцевые слои в средне-позднеюрских силицитах			(II) Марганцевый цемент тектонической брекчии и ЖМК на глыбах кремней (окрестности с. Глубинное)		
Минерал	Кол-во, шт.	Кварцевый цемент	Поры и кварцевые прожилки	Марганцевые глобулы	Железистый цемент	Минерал	Кол-во, шт.	Минерал	Кол-во, шт.	Минерал	Кол-во, шт.	
дер. Хунценлин, обр. ВЮ-67а, ВЮ-70												
Кварц обломочный	2	2						Щ-01116 и Гл-49	3	Мусковит	3	
КПШ	2	2						Мусковит (фенгит)	1	Фуксит	1	
Альбит	1	1						Циркон	16	Циркон	3	
Мусковит	2	2						Монацит	27	Монацит	2	
Циркон	5	5						Церианит (Ce,La...O ₂)	8	РЗЭ-окислы	4	
Монацит	10	10						Ксенотим	1	РЗЭ-силикаты	6	
Сфалерит	14	7	3		4			(Ce,La,Nd,Pr) _{1,01} [Si,Al]O ₃	1	Церит (?)	1	
Барит	5	2			3			Барит	4	Барит	5	
Гетит	4		1			3		Магнетит	5	Магнетит	4	
Гидрогетит	2					2		Титаномагнетит	1	Титаномагнетит	2	
Гематит	1	1						TiO ₂	2	Хромомагнетит	2	
Fe	4	2	1		1			Галенит	7	Гематит	5	
Касситерит	1	1						Сфалерит	1	Гетит	3	
Cu ₅ Zn ₃	1	1						Пентландит (Ni, Fe) ₈ S ₈	1	Гидрогетит	3	
Аурикуларид	1	1			1			Аргентит	1	Волластонит	2	
р. Катэн, обр. К-71												
Обломочный кварц	1	1						Ni _{0,90} Fe _{0,09} Cu _{0,01}	1	Ангидрит	1	
Альбит	3	3						Cu	3	Халькопирит	1	
Глауконит	1		1					Zn	2	Ni	2	
Иллит	1	1						W	3	Cu ₅ Zn ₃	1	
Ферроиллит	1	1						Ag	10	Ag ₂ O	1	
Парагонит	1	1						(Pd, Pt) ₅ Cu	1	Ag	5	
Хлорит	3		1			2		Pd ₄ Cu	1	(Pd, Pt) ₄ Cu	2	
Циркон	3	3						обр. Гл-42				
Монацит	7							Ва-КПШ	1			
Церианит	1				1			Хлорит	3			
Апатит	3	3						Циркон	3			
Гетит	10	3			7			Сфен	1			
Рутил	1	1						Пирротин	2			
Сфен	2	2						Халькопирит	10			
Пирит	2	2						Никелин	1			
Галенит	2		2					Ni-кобальтин	11			
Тетраэдрит – Cu _{9,6} Fe _{1,2} Zn _{1,0} Ag _{0,1} (Sb _{3,6} As _{0,4}) _{4,0} S	1	1						Со-герсдорфит	6			
Ni ₇ Cu ₄	1				1			Fe-смальтин	1			
Ag	1	1						Висмутин	1			

деятельность накладывалась на крайне медленную кремнистую биоседиментацию. Этим объяснялась приуроченность наиболее богатых металлами рудных тел именно к кремнистым, а не туфогенным толщам в палеозойских отложениях Монголо-Охотской области [8]. В позднеюрском сихотэ-алинском бассейне наиболее благоприятные условия могли существовать в участках, изолированных или удаленных от источников поступления терригенного материала, каковыми можно считать районы Нижнего Приамурья. Здесь в юрской киселевской свите отмечены мощные (1–2 м) линзы высокомарганцевистых яшм и оксидных марганцевых руд [10, 16], заслуживающие детального минералого-геохимического изучения.

Авторы искренне благодарят сотрудников ДВГИ Н.В. Грудю, выполнившую рентгено-дифрактометрические съемки марганцевых руд и глинистых минералов, и Е.В. Михайлика, ознакомившегося с рукописью и сделавшего ряд ценных замечаний. Образцы мезозойских пород в районе с. Хунцелин (хр. Наданьхада-Алинь) были получены в ходе совместной российско-китайской ознакомительной экспедиции, организованной проф. Пекинского университета Шао-Джи-Ян (Shao-Ji-an).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Андрущенко П.Ф. Минеральный состав и текстуры железомарганцевых конкреций // Железомарганцевые конкреции Тихого океана. М.: Наука, 1976. С. 123–167.
- Астахов А.С., Горбаренко С.А., Ващенко Н.Г., Волохин Ю.Г. Распределение и скорости накопления марганца в донных осадках Охотского моря // Тихоокеан. геология. 2000. Т. 19, № 5. С. 47–60.
- Астахов А.С., Астахова Н.В., Сатарова В.В., Свининников А.И., Греция Е.В., Ващенко Н.Г., Иванов М.В. Осадконакопление и рудоγένез во впадине Дерюгина (Охотское море). Владивосток: Дальнаука, 2008. 289 с.
- Астахова Н.В. Аутигенные образования в позднекайнозойских окраинных морях востока Азии. Владивосток: Дальнаука, 2007. 242 с.
- Батурич Г.Н. Руды океана. М.: Наука, 1993. 303 с.
- Бетехтин А.Г. Промышленные марганцевые руды СССР. М., Л.: Изд-во АН СССР, 1946. 315 с.
- Ватанабе Т., Юи С., Като А. Пластовые марганцевые месторождения // Вулканизм и рудообразование. М.: Мир, 1973. С. 104–128.
- Волохин Ю.Г. Кремневые породы Сихотэ-Алиня и проблема происхождения геосинклинальных кремневых толщ. Владивосток: ДВНЦ АН СССР, 1985. 208 с.
- Волохин Ю.Г., Кемкин И.В., Смирнова О.Л., Михайлик Е.В. Средне-позднеюрская кремневая формация Сихотэ-Алиня // Триас и юра Сихотэ-Алиня. Кн. 2. Владивосток: Дальнаука, 2008. С. 62–124.
- Волохин Ю.Г. Мезозойское и кайнозойское кремненакопление в окраинных бассейнах востока Азии. Владивосток: Дальнаука, 2013. 434 с.
- Волохин Ю.Г., Карабцов А.А. Минералы в углеродистых силицитах триаса Сихотэ-Алиня // Литология и полез. ископаемые. 2016. № 5. С. 465–484.
- Вржосек А.А., Щека С.А. Сихотэ-Алинская зона // Вулканические пояса Востока Азии. М.: Наука, 1984. С. 87–95.
- Гайоты Западной Пацифики и их рудоносность. М.: Наука, 1995. 368 с.
- Государственная геологическая карта. Листы L-52, L-53, K-52 и K-53. ФГУП «Приморская ПСЭ». Владивосток, 2006 / Ред. С.В. Коваленко. Состав.: Г.С. Белянский, В.И. Рыбалко.
- Казаченко В.Т., Сапин В.И. Минералогия и генезис железомарганцевого оруденения Прибрежной зоны Приморья. Владивосток: ДВО АН СССР, 1990. 246 с.
- Кириллова Г.Л., Сакаи Т., Исида К., Козаи Т., Ота Т., Исида Н. Строение и природа позднеюрско-раннемеловых аккреционных комплексов Приамурья // Тектоника и геодинамика континентальной литосферы: Материалы 36 Тектон. совещ. М.: ГЕОС, 2003. Т. 1. С. 253–255.
- Кулиш Л.И., Самойлов В.А. Рудопоявления марганца в бассейне среднего течения р. Ануй (север Сихотэ-Алиня) // Геология Дальнего Востока. Хабаровск, 1972. С. 95–103.
- Кулиш Л.И., Кулиш Е.А. Метаморфические марганцевые комплексы Дальнего Востока. Хабаровск: Хабаровск. кн. изд-во, 1974. 466 с.
- Кулиш Л.И. Осадочные и вулканогенно-осадочные марганцеворудные комплексы Дальнего Востока // Осадочные и вулканогенно-осадочные формации Дальнего Востока. Владивосток, 1979. С. 99–114.
- Михайлик Е.В. Марганценозные яшмы киселевской свиты северного Сихотэ-Алиня // Геосинклинальные осадочно-вулканогенные формации советского Дальнего Востока. Владивосток: ДВО АН СССР, 1987. С. 130–139.
- Михайлик П.Е., Деркачев А.Н., Чудаев О.В., Зарубина Н.В. Железомарганцевые корки подводных возвышенностей трога Кашеварова (Охотское море) // Тихоокеан. геология. 2009. Т. 28, № 1. С. 32–43.
- Михайлик П.Е., Михайлик Е.В., Зарубина Н.В., Баринов Н.Н., Съедин В.Т., Леликов Е.П. Вещественный состав и распределение РЗЭ в железомарганцевых корках подводных возвышенностей Беляевского и Медведева (Японское море) // Тихоокеан. геология. 2014. Т. 33, № 5. С. 3–16.
- Перевозникова Е.В. Марганцевосиликатные породы рудных районов Южного Сихотэ-Алиня: минералогия и генезис: Дис. ... канд. геол.-минер. наук. Владивосток: ДВГИ ДВО РАН, 2010. 192 с.
- Филиппов А.Н., Бурый Г.И., Руденко В.С. Стратиграфическая последовательность вулканогенно-осадочных образований Самаркинского террейна (Центральный Сихотэ-Алинь): летопись палеоокеанической седиментации // Тихоокеан. геология. 2001. Т. 20, № 3. С. 26–46.
- Чухров Ф.В., Горшков А.И., Дриц В.А. Гипергенные окислы марганца. М.: Наука, 1989. 208 с.
- Щека С.А. Меймечит-пикритовый комплекс Сихотэ-Алиня // Докл. АН СССР. 1977. Т. 234. С. 441–447.
- Щека С.А., Вржосек А.А., Ноздрачев Е.А., Лотина Т.А. Юрский вулканизм // Триас и юра Сихотэ-Алиня. Кн. 2. Вулканогенно-осадочный комплекс. Владивосток: Дальнаука, 2008. С. 125–145.

28. Chukchrov F.V., Gorshkov A.I., Rudnitskaya E.S., Beresovskaya V.V., Sivtsov A.V. Manganese minerals in clays: a review // *Clay and Clay Minerals*. 1980. V. 28, N. 5. P. 346–354.
29. Frenzel J. The manganese ore minerals // *Geology and Geochemistry of manganese* / I.M. Varentsov, Gy. Grassely eds. Schweizerbartsche Verlagsbuchhandlung. Stuttgart. 1980. 1. P. 25–157.
30. Gutzmer J., Beukes N.J. Mineralogy and mineral chemistry of oxide facies manganese ores of the Postmasburg manganese field, South Africa // *Mineral. magazine*. 1997. V. 61. P. 213–231.
31. Hein J. R., Mizell K., Koschinsky A., Conrad T.A. Deep-ocean mineral deposits as a source of critical metals for high- and green-technology applications: Comparison with land-based resources // *Ore Geol. Rev.* 2013. V. 51. P. 1–14.
32. Kojima S., Mizutani S. Triassic and Jurassic radiolaria from the Nadanhada range, Northeast China // *Trans. Proc. Palaeont. Soc. Japan*. N. S. 1987. N 148. P. 256–275.
33. Mosier D.L., Page N. Descriptive and grade-tonnage models of volcanogenic manganese deposits in oceanic environments – a modification // *U.S. Geol. Surv. Bull.* 1811. Washington: U.S. Government printing office, 1988. P. 1–28.
34. Shcheka S.A., Vrzhosek A.A., Vysotskiy S.V. Jurassic meymechite-picrite complex of Primorye, Russia: comparative study with komatiite and Japanese picrite suites // *Plumes and problems of deep sources of alkaline magmatism*. Khabarovsk, 2003. P. 184–200.
35. Volokhin Y.G., Barinov N.N., Isphording W.C. Geochemical evidences of the accelerated growth of ferromanganese nodules due to hydrothermal supply // *Water-Rock Interaction* / Eds. O.V. Chudaev, Y.C. Kharaka. Balkema, Rotterdam, 1995. P. 711–714..

Рекомендована к печати Г.Л. Кирилловой

После доработки 03.09.2018 г.
принята к публикации 26.09.2018 г.

Yu.G. Volokhin, A.A. Karabtsov, A.Yu. Ustinov

Manganese mineralization in Mesozoic siliceous deposits of the Central Sikhote-Alin and Nadanhada-Alin

Stratiform ferromanganese bodies in Mesozoic chert formations of central Sikhote-Alin (Katen R., J₃) and Nadankhada-Alin (Khuntseling settlement, J₂₋₃), and vein Mn-ore deposit (K_{1ab}) at the Glubinnny settlement neighborhood (central Sikhote-Alin) were characterized for the first time. The Jurassic original ores are some beds in clayey-siliceous units formed with assemblages of grains and globules of Mn-oxide minerals from psilomelane-pyrolusite group and goethite. They contain allogenic products of eroded sialic rocks (quartz, potassium feldspar, albite, kaolinite, muscovite, paragonite, illite, zircon), and accessory ore minerals (monazite, sphalerite, galena, apatite, cassiterite, barite, pyrite, sphene, rutile, native silver, auricupride, cerianite, tetrahedrite, and intermetallic Cu₅Zn₃ and Ni₇Cu₄). In vein ore deposit, spessartite and rhodonite are filling veinlets and form the cement of tectonic breccia. The oxide manganese minerals create crusts (up to 4 cm) on the Triassic chert lumps and blocks. They represent likely products of oxidation and breakdown of former hydrothermal-metasomatic manganese carbonates and silicates in hypergene environment. In contrast to stratiform ores, manganese minerals of vein ore deposit do not contain Co, Ni, Zn, and Pb. These metals are found in sulfide and sulfarsenides as like as often occurred Co-gersdorffite and Ni-cobaltite, smaltite, pentlandite, and other minerals. Magnetite, titanomagnetite, barite, chalcopyrite, pyrrhotite, galena, argentite, zircon, sphene, wollastonite, anhydrite, REE-phosphates, silicates and oxides, bismuthine, native Ag, W, Cu, Zn, Ni, and intermetallic compounds (Cu₅Zn₃, (Pd, Pt)₅Cu и Pd₄Cu), were also recognized in vein manganese ore deposit.

Key words: mineral composition, manganese ores, siliceous rocks, Mesozoic, Sikhote-Alin, Nadanhada-Alin, Russia, China.