

УДК 553.065.1

ГЕНЕЗИС БАРИТ-ГАЛЕНИТОВЫХ РУД КОМПЛЕКСНОГО (Fe, Mn, Pb, BaSO₄) МЕСТОРОЖДЕНИЯ УШКАТЫН-III, ЦЕНТРАЛЬНЫЙ КАЗАХСТАН: АНАЛИЗ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ, МИНЕРАЛОГИЧЕСКИХ И ИЗОТОПНЫХ ($\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$) ДАННЫХ

© 2022 г. А. И. Брусницын^а, *, С. А. Садыков^б, Е. Н. Перова^а, О. С. Верещагин^а

^аСанкт-Петербургский государственный университет, кафедра минералогии, пер. Декабристов, 16, Санкт-Петербург, 199155 Россия

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

*e-mail: brusspb@yandex.ru

Поступила в редакцию 16.04.2021 г.

После доработки 14.09.2021 г.

Принята к публикации 29.09.2021 г.

Месторождение Ушкатын-III находится в Центральном Казахстане, в 300 км к западу от г. Караганда. Рудоносная пачка представлена карбонатными породами верхнедевонского возраста, содержащими стратиформные залежи гидротермально-осадочных железо-марганцевых и гидротермальных барит-свинцовых руд. Были исследованы барит-свинцовые (барит-галенитовые) руды, локализованные в пределах пачки рифовых известняков. Главными минералами руд являются кальцит, барит и галенит, типичными второстепенными – кварц, гематит, сфалерит, пирит, мусковит-фенгит, шамозит, калиевый полевой шпат, альбит, флюорит, доломит, родохрозит и сидерит, аксессуарными – самородное серебро, рутил, ильменит, халькозин, акантит, халькопирит, пираргирит, тетраэдрит, циркон, пирофиллит и апатит. В качестве гипергенных минералов установлены церуссит, пироморфит, каолинит, монтмориллонит, малахит. В зоне окисления церуссит является одним из главных минералов. По текстурам выделяются три главные разновидности руд, между которыми существуют взаимные переходы: послойно-полосчатые, гнездовидно-сетчатые и сплошные пятнистые. Строение руд свидетельствует о том, что осаждение основной массы барита и галенита происходило в открытом поровом и трещинном пространстве неполностью литифицированных карбонатных отложений. Значения $\delta^{34}\text{S}_{\text{барит}}$ от 10.9 до 15.3‰ указывают на образование барита при участии изотопно-тяжелой серы растворенного в морской воде сульфат-иона, а значения $\delta^{34}\text{S}_{\text{сульфиды}}$ от –25.7 до –12.6‰ отражают участие в образовании галенита, обогащенного легким изотопом ³²S сероводорода, генерирующегося в осадке в ходе бактериальной сульфат-редукции. Предложена модель образования месторождения. Согласно ей, барит-галенитовые, железные и марганцевые руды месторождения являлись продуктами развития единой гидротермальной системы, развивавшейся в мощной осадочной толще. Барит-галенитовые руды формировались вблизи поверхности морского дна в результате разгрузки гидротермальных растворов во внутренних зонах еще формирующегося рифа. Отложение рудного вещества происходило в области смешения гидротермальных растворов, несущих Ba, Pb, Zn, Fe, Mn и другие элементы, с заполняющими поровое и трещинное пространство внутри рифа приповерхностными водами, в которых происходило бактериальное восстановление сульфат-иона морской воды до сероводорода. Просачиваясь сквозь риф, гидротермы теряли большую часть Ba и Pb, которые осаждались в форме барита и галенита, но сохраняли в растворенном виде Zn, Fe и Mn. В дальнейшем Fe и Mn осаждались в оксидной форме: Fe – на поверхности рифа или на некотором удалении от него, а Mn – на значительном расстоянии. Цинк же рассеивался в окружающем пространстве, не образуя рудных скоплений.

Ключевые слова: месторождения барита и свинца, гидротермальный процесс, Центральный Казахстан

DOI: 10.31857/S0016777022030029

ВВЕДЕНИЕ

Месторождение Ушкатын-III находится в Центральном Казахстане в 300 км юго-западной

г. Караганда, в 15 км к северо-востоку от поселка Жайрем. Оно относится к специфической ата-суйской группе месторождений, отличительной

чертой которых является сочетание в пределах единой геологической структуры в осадочных породах близкого возраста и состава стратиформных залежей железных, марганцевых, баритовых, барит-свинцовых и свинцово-цинковых руд (Щерба, 1964, 1967; Рожнов, 1967). Эти объекты являются прекрасным полигоном для изучения взаимодействия процессов формирования разного по составу оруденения в осадочных комплексах.

Месторождение Ушкатын-III объединяет залежи железных, марганцевых и барит-свинцовых (барит-галенитовых) руд. Оно было открыто в 1962 г., начиная с 1982 г. разрабатывается на марганцевые руды, а с 2015 г., – и на барит-галенитовые. Изучение месторождения активно проводилось в 1960–1980-х годах, и тогда же были сформулированы основные гипотезы о его генезисе (Щерба, 1964, 1967; Рожнов, 1967, 1982; Каюпова, 1974; Бузмаков и др., 1975; Митряева, 1979; Веймарн, 1982; Калинин, 1982, 1985; Калинин и др., 1984; Скрипченко, 1989; Варенцов и др., 1993). Пласты железных и марганцевых руд всеми исследователями отнесены к гидротермально-осадочным образованиям. Взгляды же на происхождение барит-галенитовых руд со временем изменялись. Гидротермальное, наложенное на осадочные породы, происхождение этих руд не вызывает сомнений. Но дискуссионными остаются возраст и геологическая обстановка развития гидротермальных процессов. В первые годы исследований барит-галенитовые руды, развивающиеся на стадии складчатых деформаций осадочных толщ, рассматривались как более поздние по отношению к железным и марганцевым отложениям (Каюпова, 1974; Митряева, 1979; Рожнов, 1982; Калинин, 1985). Эти взгляды сформировались как результат обобщения данных по месторождениям Атасуйского района в целом. Непосредственно же барит-галенитовым рудам месторождения Ушкатын-III в ранних работах уделено мало внимания. Позднее, при изучении собственно месторождения Ушкатын-III, появились представления о том, что все установленные здесь типы руд образуются одновременно, но в разных частях морского бассейна: барит-галенитовые – внутри карбонатных построек берегового рифа, а железные и марганцевые – на поверхности дна на некотором удалении от берега (Скрипченко, 1989). Но детально механизмы формирования барит-галенитовых руд и их генетические взаимоотношения с железными и марганцевыми рудами до недавнего времени не изучались.

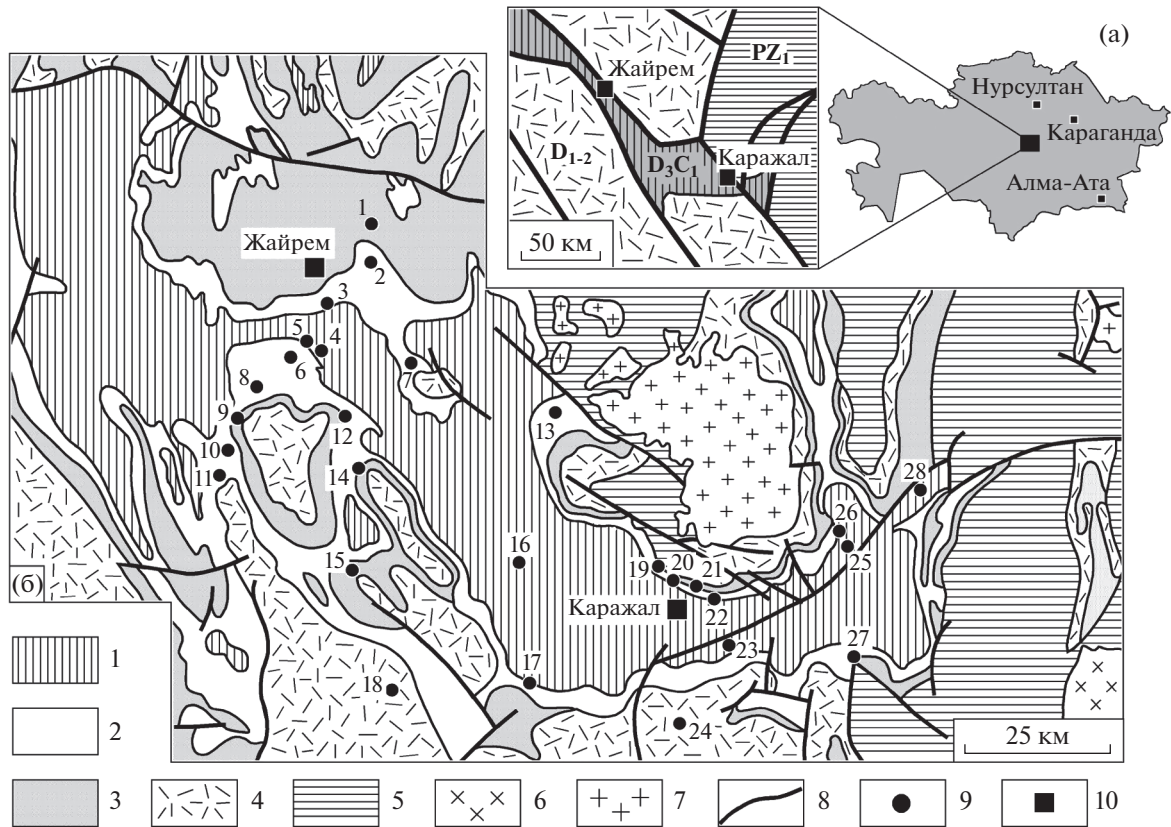
Отличительной чертой барит-галенитовых руд месторождения Ушкатын-III являются очень низкие содержания в них цинка. Как известно, в рудах цветных металлов, локализованных в осадочных толщах, свинец и цинк, как правило, присутствуют в сопоставимых количествах или даже

цинк преобладает (Wilkinson, 2014; Emsbo et al., 2016). В частности, в рудах месторождений Жайремской группы, расположенных в пределах той же геологической структуры и в непосредственной близости от Ушкатын-III, средние значения отношения Zn : Pb варьируют от 2 : 1 до 5 : 1 (Жайремский ГОК, 2015). В то же время барит-галенитовые руды месторождения Ушкатын-III имеют ярко выраженную свинцовую специализацию: отношение Zn : Pb в них составляет от 1 : 50 до 1 : 3000 (Жайремский ГОК, 2015; наши данные). Это требует особого генетического объяснения, чего до сих пор не было сделано.

Начатые нами в 2016 г. исследования направлены на построение модели генезиса месторождения Ушкатын-III, учитывающей комплексный характер его оруденения и современные представления о процессах рудогенеза в осадочных бассейнах. Результаты изучения железных и марганцевых руд представлены в предыдущих публикациях (Брусницын и др., 2020, 2021а, б). Настоящая статья посвящена барит-галенитовым рудам. Для них, в частности, получены новые данные по изотопному составу серы, углерода и кислорода в барите, галените и карбонатах. Ранее для ушкатынских руд были опубликованы лишь усредненные результаты по пяти анализам изотопного состава серы галенита ($\delta^{34}\text{S}$ от -13.7 до -0.8% , в среднем -7.1%), но и они детально не обсуждались (Митряева, 1979). Наши исследования направлены на восполнение, в том числе, и этого пробела.

ПОЗИЦИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЯ В ГЕОЛОГИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЕ РЕГИОНА

Месторождение Ушкатын-III входит в состав Атасуйского рудного района, объединяющего около тридцати железо- и марганцеворудных, барит-свинцовых и свинцово-цинковых месторождений и рудопроявлений. Все рудные объекты приурочены к Жаильминской рифтогенной структуре (грабен-синклинали) (фиг. 1), образовавшейся в позднем девоне при деструкции эпикаледонского Центрально-Казахстанского континентального блока (Щерба, 1967; Бузмаков и др., 1975; Бузмаков, Шибрик, 1976; Митряева, 1979; Веймарн, 1982; Веймарн, Милановский, 1990; Варенцов и др., 1993; Коробкин, Буслов, 2011). Фундамент грабен-синклинали в восточной ее части сложен метаморфизованными вулканогенно-терригенными отложениями раннего палеозоя, а в центральной и западной частях – окраинно-континентальными вулканитами нижнего-среднего девона. Основной объем палеорифта выполнен терригенно-кремнисто-карбонатными отложениями верхнего девона – нижнего карбона (Бузмаков и др., 1975; Митряева, 1979). Осадочная толща характеризуется трансгрессивным строением. Ее основание



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

сложено красноцветными алевролитами, песчаниками и конгломератами (D_3fr) мощностью более 200 м, сформированными в субэаральных континентальных и мелководных морских обстановках. Выше залегают осадочные породы (D_3fm), накопление которых происходило в морском бассейне с извилистой береговой линией и расчлененным рельефом дна. В нижней части разреза верхнего девона (D_3fm_1) в сопоставимых количествах присутствуют углеродистые глинисто-кремнисто-карбонатные породы и известняки (общая мощность пород 300–580 м), а в верхней (D_3fm_2) – преобладают известняки (мощность 150–190 м). В углеродистых сланцах нижнефаменского подъяруса локализованы барит-свинцово-цинковые месторождения (Западный Жайрем, Дальнезападный Жайрем и др.), а в известняках верхнефаменского

подъяруса – барит-свинцовые и железо-марганцевые месторождения, в частности Ушкатын-III. Завершают разрез осадочной толщи известняки нижнего карбона (C_1t) мощностью более 200 м.

Магматические породы в пределах Жайлыминской рифтогенной системы имеют ограниченное распространение и представлены, главным образом, вулканитами семейства трахибазальтов–трахириолитов. Линзовидные, пластовые и куполообразные тела этих пород приурочены к зонам конседиментационных разломов в фундаменте палеорифта и залегают на разных стратиграфических уровнях девонских осадочных отложений. К зонам конседиментационных разломов глубокого заложения тяготеют полиметаллические и железо-марганцевые месторождения и рудопроявления, в том числе Ушкатын-III.

ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Геологическое строение месторождения Ушкатын-III рассмотрено в большом количестве специальных публикаций (Бузмаков и др., 1975; Каюпова, 1974; Митряева, 1979; Рожнов, 1982; Скрипченко, 1989; Atlas..., 2004). Опираясь на эти материалы, а также на результаты геолого-разведочных и эксплуатационных работ последних лет и собственные полевые исследования 2016–2019 гг., охарактеризуем условия залегания рудоносных отложений.

Структура месторождения

Месторождение Ушкатын-III расположено в северо-западном борту Жальминского палеорифта, в пределах синклинали-грабенной структуры второго порядка. Месторождение приурочено к зоне фациального перехода от континентальных терригенных отложений к морским карбонатными. На участке месторождения развиты породы верхнего девона–нижнего карбона (D_3fr-C_1t): красноцветные полимиктовые песчаники и алевролиты, рифогенные известняки, известковые алевролиты, песчаники и брекчии, органогенно-детритовые известняки, эффузивные породы кислого и основного состава (фиг. 2). Все отложения собраны в синклиналиную складку субмеридиональной ориентировки, протяженностью более 2 км, при ширине 100–500 м и глубине от 800 до 1000 м, углы падения пород на крыльях складки достигают $70^\circ-90^\circ$. Строение синклинали осложнено многочисленными разломами, наиболее крупный из которых ограничивает рудоносную структуру с севера и северо-востока.

Рудоносными являются карбонатные отложения верхнего девона (D_3fm_2), которые на восточном и западном крыльях синклинали (соответственно на разных участках месторождения) представлены разными породами, вмещающими разное оруденение (фиг. 3). В восточном крыле синклинали на полимиктовых песчаниках залегают линзы рифовых органогенно-водорослевых известняков, оконтуренные продуктами их разрушения – ареалами известковых алевролитов, песчаников и седиментогенных брекчий. В рифовых известняках локализовано барит-галенитовое оруденение. В западном и юго-западном направлениях, а также вверх по разрезу рифогенный комплекс вытесняется слоистыми органогенно-детритовыми известняками, содержащими пласты железных и марганцевых руд. К оси синклинали рифогенные известняки и соответственно барит-галенитовые руды исчезают полностью, а далее замком складки и ее западное крыло нацело сложены пачкой ритмичного чередования пластов органогенно-детритовых известняков с

пластами железных (гематитовых) и марганцевых руд (гаусманнитовых и браунитовых).

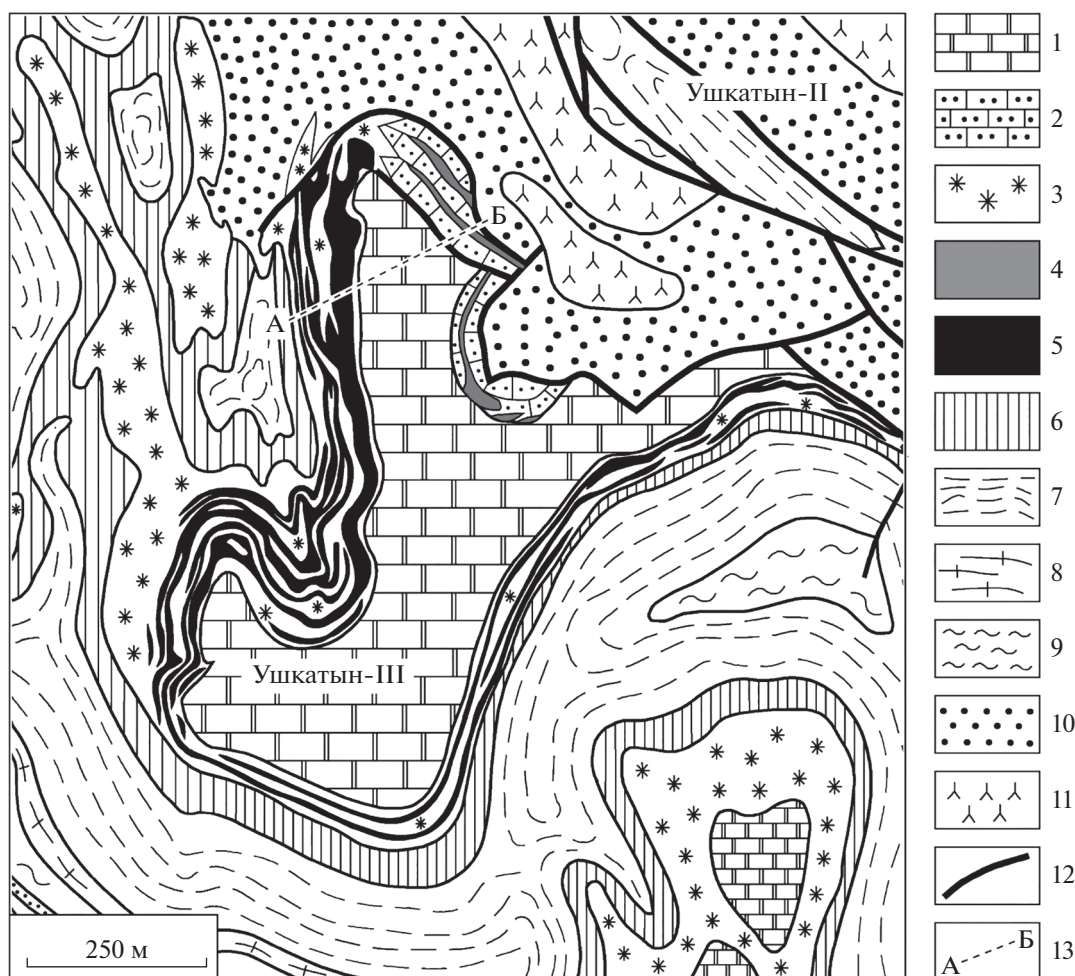
Таким образом, по отношению к барит-галенитовому оруденению железо- и марганценозные отложения смещены по простиранию, а в разрезе начинаются на одном с ними стратиграфическом уровне, но в основном залегают на более высоких горизонтах. В целом же переход от северо-восточной части месторождения к юго-западной со сменой красноцветных песчаников рифовым комплексом и далее слоистыми марганценовыми известняками соответствует фациальному ряду от береговых отложений к шельфовым. Разрез имеет трансгрессивный характер, в результате чего рифовый комплекс перекрывается железо- и марганценовыми органогенно-детритовыми известняками.

В рудоносных отложениях в небольшом количестве присутствуют эффузивные породы. Линзовидное тело трахириолитов установлено в красноцветных песчаниках к северо-востоку от месторождения. Два покрова щелочных базальтов, преобразованных низкотемпературными метаморфогенными процессами в мусковит-кварц-кальцит-хлорит-альбитовые породы, залегают среди марганценозных известняков западной части месторождения. Наиболее крупный из них (мощностью до 10 м) расположен в средней части рудоносной пачки, более мелкий (мощностью до 2 м) – в верхней. Из этого следует, что магматические процессы развивались в короткие периоды на протяжении всего интервала формирования рудоносных отложений, начиная от момента образования подстилающих руды терригенных осадков до времени накопления карбонатных пластов, завершающих разрез верхнедевонской толщи.

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

Условия залегания барит-галенитовых руд

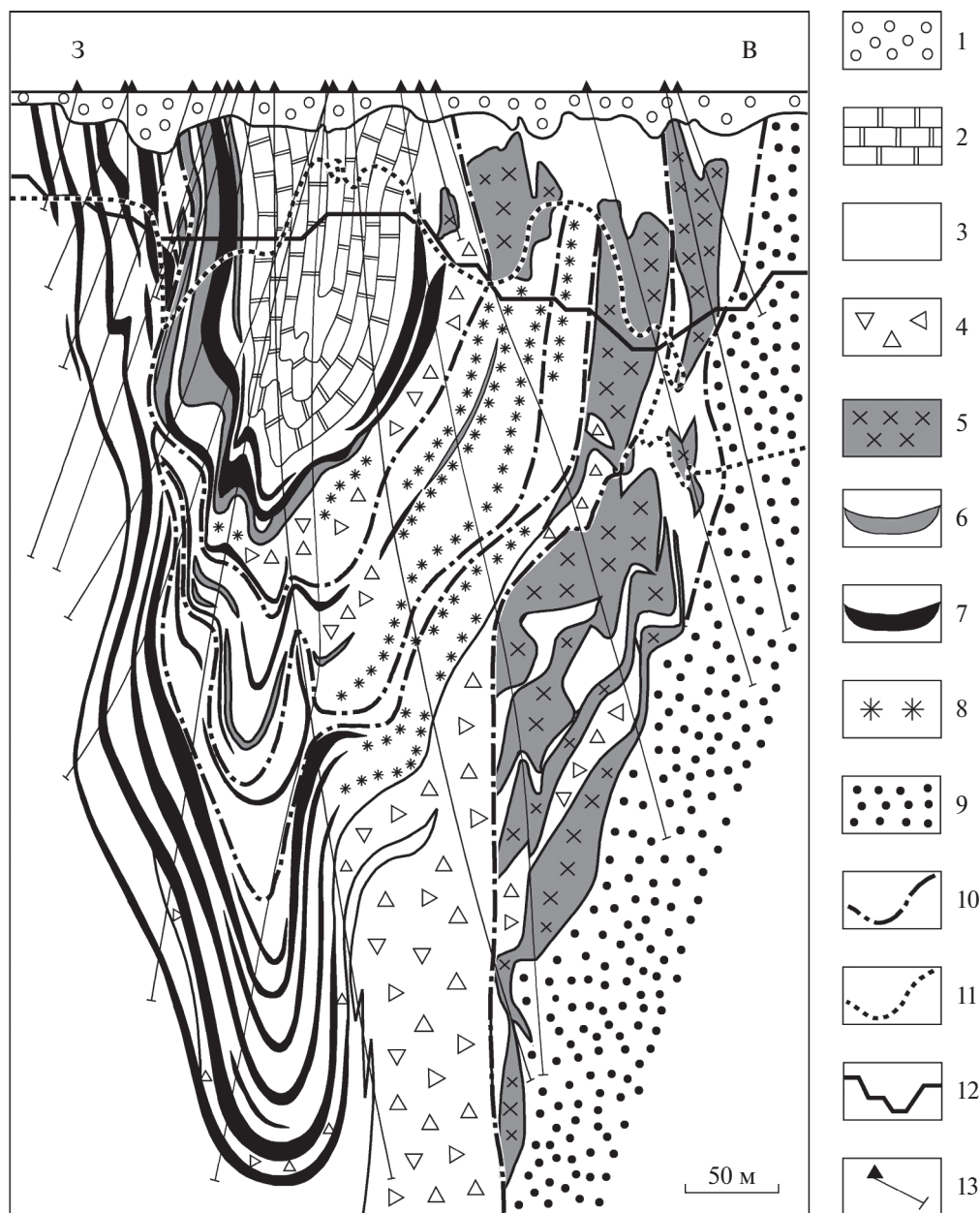
Вмещающий барит-галенитовое оруденение органогенно-осадочный комплекс представляет собой реликты берегового рифа, состоящего из фрагментов органогенных построек и разделяющего их обломочного материала (Митряева, 1979; Рожнов, 1982; Скрипченко, 1989). Комплекс слабое линзовидное тело протяженностью 500 м, мощностью до 100 м, прослеживающееся на глубину до 600 м. Оно имеет хорошо выраженное циклическое строение. В его разрезе, по данным геолого-разведочных работ, выделяются, как ми-



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

нимум, восемь ритмов слоистых строматолитовых известняков, разделенных обломочным шлейфом. Мощность отдельных ритмов изменчива, варьирует от 10 до 50 м, причем наиболее крупные слои известняков расположены в нижней части разреза. Обращенная к борту Жальминского грабена северо-восточная часть рифового комплекса сорвана по тектоническому контакту и прислонена к толще прибрежных красноцветных песчаников. Другой разлом установлен на противоположной, юго-западной стороне рифогенного комплекса, ориентированной в сторону глубоководной части палеобассейна. Этот разлом имеет конседиментационную природу, на что указывает резкое увеличение мощностей пачек алевролитов, песчаников

и брекчий на примыкающих к нему участках. Кроме того, обломочный материал интенсивно накапливался в депрессиях, которые Н.С. Скрипченко (1989) реконструируются как приливно-отливные каналы внутри самой рифовой постройки. Во всех случаях обломочные фации представляют собой типичные интракласты, где крупные (2–50 см в поперечнике) фрагменты рифовых известняков скреплены песчаниками или алевролитами преимущественно кварц-полевошпатового состава. При этом количество и величина обломков, а также зернистость цемента закономерно уменьшается по мере удаления от массивных рифовых построек. Элементы интракластового строения характерны также и для собственно рифогенных известняков.



Фиг. 3. Геологический разрез месторождения Ушкатын-III (по данным АО “Жайремский ГОК”, (2015) с упрощениями). 1 – рыхлые отложения, пески, глины, суглинки (KZ); 2 – известняки серые волнисто-слоистые и узловато-слоистые (C_1t); 3 – известняки серые и красные органогенно-детритовые, тонкослоистые (D_3fm_2); 4 – известковистые алевролиты и песчаники, седиментогенные известняковые брекчии (D_3fm_2); 5 – рифовые органогенно-водорослевые известняки с прожилково-вкрапленным барит-свинцовым оруденением; 6 – железные руды; 7 – марганцевые руды; 8 – известняки с тонкими прослоями марганцевых руд; 9 – алевролиты и песчаники вишневые (D_3fr); 10 – разрывные нарушения; 11 – нижняя граница зоны окисления; 12 – профиль карьера (2010 г.); 13 – проекции буровых скважин.

Они проявлены в том, что слои известняков местами разрушаются на отдельные блоки, которые немного смещаются друг относительно друга и цементируются алевролитовой массой.

Строение рифогенных отложений свидетельствует о формировании их в зоне активной приливно-отливной и штормовой деятельности. Периодически повторяющиеся штормы и, вполне

вероятно, тектонические подвижки приводили к частичному разрушению рифовых построек и образованию шлейфа обломочных отложений.

Барит-галенитовое оруденение почти полностью сосредоточено в рифогенных известняках и очень редко в виде незначительной примеси наблюдается в обломочных породах, главным образом, в седиментогенных брекчиях. В соответствии с

циклическим строением рифогенного комплекса, руды расположены на нескольких стратиграфических уровнях. Каждое рудное тело в первом приближении имеет линзовидно-плитообразную форму, с многочисленными ответвлениями и сложным очертанием внешних границ. Совокупность всех рудных линз объединяется в единую залежь, мощность которой варьирует от 3 до 40 м, а протяженность сопоставима с размерами рудовмещающего рифогенного комплекса. Внутри рудных тел барит-галенитовая минерализация имеет неравномерное развитие, контролируемое сложной геометрией проницаемого пространства в известняках: распределением пористых участков, границ между интракластовыми блоками, трещиноватых и брекчированных зон. Поэтому границы экономически значимой части залежи определяются по результатам химического опробования. В целом же рудная залежь представляет собой сложно построенное стратиформное тело, локализованное в контурах серии линз рифогенных известняков. Вместе с тем, распределение барит-галенитовой минерализации в пределах залежи отчетливо свидетельствует о более позднем по отношению к вмещающим породам гидротермальном происхождении оруденения. Важно также отметить, что рудная залежь подвержена тем же тектоническим деформациям, что и осадочная толща в целом.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Образцы для работы были отобраны авторами в 2016–2019 гг. Опробование производилось по нижним горизонтам северо-восточной части карьера Ушкатын-III, максимально полно вскрывающим залежь барит-галенитовых руд. Минералогические исследования и термодинамические расчеты проведены на кафедре Минералогии и в ресурсных центрах Санкт-Петербургского государственного университета (СПбГУ). Всего изучено более 50 образцов руд и известняков. Анализы изотопного состава серы, углерода и кислорода выполнены в Институте минералогии ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН (г. Миасс), проанализировано 19 образцов руд.

Изучение минерального состава пород

Использован комплекс традиционных методов исследования вещества: оптическая микроскопия в проходящем и отраженном свете, рентгенофазовый анализ, электронная микроскопия, сопряженная с энергодисперсионным спектральным анализом. Первичная диагностика минералов проведена на Кафедре минералогии СПбГУ с использованием оптического микроскопа Leica DM2500P. Изучение аншлифов методом электронной микроскопии осуществлено в ресурсном центре СПбГУ “Микроскопии и микроанализа”,

с помощью РЭМ HITACHI TM 3000, оснащенного приставкой для энерго-дисперсионного микроанализа OXFORD; съемка энерго-дисперсионных спектров велась при ускоряющем напряжении 15 кВ, токе пучка 2 нА, времени экспозиции 60 секунд. Рентгенофазовые анализы выполнены в ресурсном центре СПбГУ “Рентгенодифракционные методы исследования” порошковым методом с помощью рентгеновского дифрактометра Rigaku Mini Flex II с $\text{CuK}\alpha$ излучением Cu. Съемка образцов проводилась в интервале углов 2θ от 5° до 60° , при скорости вращения гониометра 2 град/мин (аналитики А.И. Брусницын и О.С. Верещагин).

Анализы изотопного состава серы ($\delta^{34}\text{S}_{\text{барит}}$ и $\delta^{34}\text{S}_{\text{сульфиды}}$), кислорода ($\delta^{18}\text{O}_{\text{барит}}$ и $\delta^{18}\text{O}_{\text{карбонат}}$) и углерода ($\delta^{13}\text{C}_{\text{карбонат}}$)

Пробы отбирались алмазным буром с объема, затем проводилось взвешивание порошка и упаковка его в оловянные капсулы, масса навески для проведения исследования составляла в среднем 0.2 мг. К сожалению, мелкозернистая структура руд не позволяет гарантировать полностью мономинеральный состав пробы, что необходимо учитывать при интерпретации полученных данных. Разложение вещества проводилось методом высокотемпературной конверсии при температуре 1450°C , это позволяет анализировать изотопный состав кислорода всех минералов изученных пород. Изотопный состав элементов определялся на масс-спектрометре Delta^{Plus} Advantage производства фирмы Thermo Finnigan, сопряженном с элементным анализатором EA Flash 1112 и высокотемпературным конвектором TC/EA интерфейсом ConFlo III. Для определения изотопного состава серы использовался стандарт NBS-123 по методике (Giesemann et al., 1994, 2001), углерода – стандарт NBS-18 по методике (Fry et al., 1992), кислорода – стандарт NBS-18 по методике (Werner, Brand, 2001). Аналитик С.А. Садыков.

Расчеты минеральных равновесий

Использованные в генетических построениях физико-химические диаграммы построены с использованием программного пакета Geochemist's Warkbench Essentials (GWB) 6.0, включающего встроенную базу термодинамических данных thermo.dat., (Bethke, 1999; <https://www.gwb.com/essentials.php>). Расчеты проводились для широко диапазона температур, давлений, Eh, pH и концентраций растворенных компонентов. Изменение каждого из этих параметров смещает линии моновариантных равновесий реакций, но общая топология диаграмм, то есть относительные расположения на них полей устойчивости различных минералов, изменяется мало. Поэтому для упрощения подачи

материала в статье приведены диаграммы, отражающие условия максимального полного смешения гидротермальных растворов с морской водой: $T = 25^\circ\text{C}$, $P = 1$ бар, активности растворенного бария — 10^{-4} , других металлов — 10^{-6} , общей активности растворенных соединений серы — 10^{-10} и 10^{-6} , общей активности растворенных углекислоты и метана — 10^{-6} и 10^{-4} . Расчеты выполнены Е.Н. Перовой и А.И. Брусницыным.

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристика пород рудоносной пачки

Главными составляющими рудоносной залежи являются рифовые органогенно-водорослевые известняки и собственно барит-галенитовые руды.

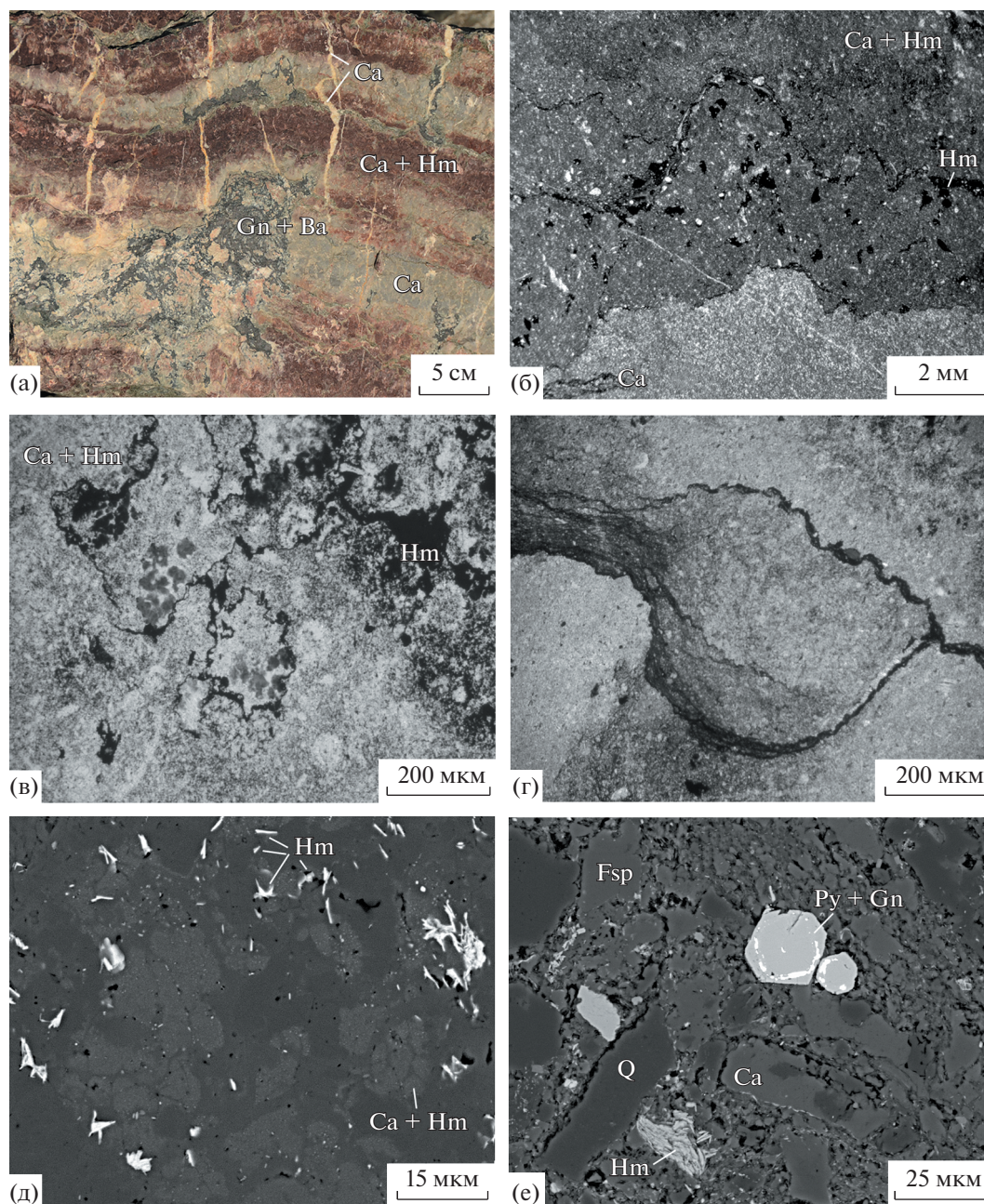
Вмещающие известняки. Пласты рифогенных строматолитовых известняков имеют хорошо выражено ритмично-полосчатое строение с чередованием слоев (мощностью от 2 до 30 см) светлого зеленовато-серого и насыщенного кирпично-красного цветов (фиг. 4а). Значительно реже в известняках встречаются небольшие слои и линзы темно-серого цвета, обогащенные тонкодисперсным органическим веществом. Слои разноокрашенных известняков разделены извилисто-волнистыми границами (фиг. 4б), которые могут быть как резкими (чаще всего), так и постепенными, когда смена пород происходит в пределах зоны толщиной от 5 до 20 мм.

Серые известняки сложены относительно однородной массой микрозернистого кальцита (микритом), в которой местами наблюдаются округлые или удлинённые комковато-сгустковые обособления размером 0.1–0.2 мм в поперечнике, вероятнее всего, представляющие собой плохо сохранившиеся (“теневые”) реликты чехлов бактериальных и водорослевых организмов. Текстура породы массивная, неясно-слоистая, линзовидно-слоистая. Слоистость обусловлена присутствием тонких (мощностью 0.1–0.5 мм) слойков алевролита, нередко имеющих извилистую бугристую форму, отражающую неровный рельеф изначально подстилавших их карбонатных поверхностей. Слойки алевролита разделяют небольшие линзы известняков, а кроме того, алевролитовый материал заполняет щелевидное пространство между угловатыми фрагментами (размером 1–5 см в поперечнике) известняков (микроинтракластами). При этом наличие слабо перемещенных линзовидных и неправильных по форме участков почти не нарушает целостного плотного строения всего известнякового слоя. Значительно реже в известняках отмечаются типичные стилолитовые швы, также заполненные алевролитовым материалом.

Слои красных известняков представляют собой органогенно-детритовые сегменты стромато-

литовых ритмов (фиг. 4в). Основная микрозернистая масса породы здесь содержит комковатые и глобулярные скопления водорослевой (?) природы, а также многочисленные включения более или менее хорошо сохранившихся раковин микроорганизмов (криноидей, фораминифер, остракод и др.). С поверхности частицы органогенного детрита покрыты скрытокристаллическими пленками и пластинчатыми индивидами гематита. Кроме того, мельчайшие включения гематита постоянно присутствуют внутри водорослевых (?) глобулей, из-за чего последние лучше видны на фоне кальцитового матрикса (фиг. 4д). Характерной особенностью красных известняков является более высокая, чем в зеленовато-серых известняках, концентрация алевролитового материала. Причем основная его часть в красных известняках цементирует слабо смещенные друг относительно друга относительно небольшие (размером 0.5–1 см в поперечнике) обломки породы (микроинтракласты). Это придает породам своеобразную пятнисто-сетчатую (брекчиевидную) текстуру, которая эффективно подчеркивается благодаря скоплениям в алевролитовом цементе тонкодисперсного гематита. Реже алевролит слагает в известняках серии волнистых слойков (мощностью 0.1–0.5 мм), покрывавших бугристый карбонатный субстрат. Иногда между алевролитовыми слойками и кальцитовой массой наблюдаются постепенные переходы, свидетельствующие о накоплении обломочного материала на фоне не полностью литифицированного карбонатного осадка (фиг. 4г).

По минеральному составу зеленовато-серые и красные известняки почти идентичны. Основная масса пород сложена кальцитом, содержащим небольшие концентрации элементов примесей — Fe, Mn и Mg — не более 0.01 к.ф. (коэффициента в стандартной формуле карбонатов $(\text{Ca}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Mg})\text{CO}_3$). В качестве второстепенных минералов в известняках установлены альбит и кварц, акцессорных — рутил, пирит, галенит, сфалерит, халькопирит, шамозит, мусковит-фенгит, апатит и барит. Алевролитовый материал представлен тонкозернистыми продуктами разрушения кислых магматических пород — кварцем, калиевым полевым шпатом, альбитом, единичными зёрнами биотита, рутила, ильменита, а также аутигенными минералами — кальцитом, шамозитом и мусковит-фенгитом с вкрапленниками пирита и, намного реже, халькозина, халькопирита, галенита, сфалерита, и барита. Характерной чертой алевролитов является большая концентрация микропор (фиг. 4е). Главное различие между зеленовато-серыми и красными известняками заключается в высоком содержании в последних тонкодисперсного гематита, придающего породе красный цвет. В зеленовато-серых известняках главным носителем железа является силикат Fe^{2+} из группы хлорита — шамозит. Именно этот минерал придает



Фиг. 4. Рудоносные известняки месторождения Ушкатын-III. Фотографии: а – образца, б–г – шлифов без анализатора, д и е – аншлифов в обратно-отраженных электронах. а – ритмично-полосчатое строение рифовых органогенно-водорослевых известняков: светлые зеленовато-серые слои – массивный микрозернистый кальцит, темно-красные слои – органогенно-детритовый агрегат кальцита с гематитовым пигментом, белые жилы – кальцит, в левой нижней части кадра видны брекчиевидные скопления барит-галенитовой руды (насыщенно-серые); б – контакт слоев, сложенных кальцитовыми агрегатами массивной и органогенно-детритовой структур – светло- и темно-серые участки в нижней и верхней частях кадра соответственно, в органогенно-детритовых известняках видны изогнутые микрослойки гематитсодержащего алевролита (черные), черные участки – скопления гематит-кальцитовой известняк: “теневые” реликты водорослей (?) и микроорганизмов в микритовой гематит-кальцитовой массе (светлые участки на пятнистом фоне кальцита с тонкодисперсным гематитом), черные участки – скопления и пленки гематита вокруг микроблоков известняка; г – микрослой алевролита с тонкодисперсным гематитом (темные), обволакивающие микроблоки известняка (светлые), градация серого цвета отражает резкие или постепенные переходы между известняками и алевролитами; д – комковатая структура основной массы органогенно-детритового известняка: более светлые участки – кальцит с микроскопическими включениями гематита, реликты микроорганизмов (?); е – микрозернистое строение основной массы алевролитовых слоев с большой концентрацией микропор (черные). *Минералы:* Q – кварц, Hm – гематит, Gn – галенит, Py – пирит, Fsp – калиевый полевой шпат, Ca – кальцит, Ba – барит.

данной разновидности известняков зеленоватый оттенок.

Состав и строение рифовых известняков указывают на периодически изменяющуюся обстановку накопления исходных отложений. Слои серых известняков формировались при спокойном гидродинамическом режиме в ходе седиментации микрозернистого карбонатного вещества с примесью терригенного и реакционноспособного органического вещества (ОВ). Диагенез таких осадков протекал в восстановительных условиях, индикатором которых служат минералы двухвалентного железа – пирит и шамозит. Приуроченность пирита и шамозита, главным образом, к алевролитовым слойкам указывает на то, что основная масса ОВ привносилась в осадок вместе с обломочным материалом. Вместе с тем образование красных известняков происходило при повышенной гидродинамической активности. В результате штормовой деятельности слои слабо литифицированных карбонатных отложений разрушались на отдельные фрагменты, которые немного сдвигались, а пространство между ними заполнялось тонкообломочным веществом. Постоянная “промывка” такого осадка насыщенными кислородом водами привела к окислению захороненного ОВ и накоплению железа преимущественно в окисленной форме – в виде гематита. Вполне вероятно, что изменение условий седиментации связано с колебаниями уровня моря. Соответственно, сероцветные отложения формировались в относительно глубоководных условиях в периоды временной трансгрессии моря, а красноцветные – в мелководной обстановке на стадии отступления моря. Но в любом случае глубина бассейна не должна была превышать уровня фотической зоны (порядка 100 м), поскольку солнечный свет и растворенный в морской воде кислород жизненно необходимы для существования водорослевого сообщества рифов (Крылов, 1975). Микрозернистое строение известняков и хорошая сохранность реликтов микроорганизмов указывают на отсутствие метаморфогенных преобразований карбонатных отложений.

Барит-галенитовые руды развиваются по всем разновидностям рифогенных известняков. При этом при образовании барит-галенитовой минерализации в красных известняках последние заметно светлеют, становятся светло-розовыми, вплоть до полного обесцвечивания за счет растворения тонкодисперсного гематита.

Изученные руды – это мелкозернистые породы (средний размер зерен минералов 10–30 мкм, редко до 100–500 мкм) светло-серого или розового цветов. Руды имеют простой минеральный состав (табл. 1). Главными минералами являются кальцит, барит и галенит. Кальцит представляет собой фрагменты вмещающих известняков, а барит и

галенит – новообразованные собственно рудные минералы. Количественные соотношения рудных минералов изменяются в широком диапазоне, но в среднем барит преобладает. К типичным второстепенным минералам относятся кварц, пирит, мусковит-фенгит, калиевый полевой шпат, альбит и флюорит, менее характерны гематит, сфалерит, шамозит, доломит, родохрозит и сидерит. Акцессорные минералы представлены самородным серебром, рутилом, ильменитом, халькозином, акантитом, халькопиритом, пираргиритом, тетраэдритом, цирконом, пирофиллитом и апатитом. В качестве гипергенных минералов установлены церуссит, пироморфит, и в существенно меньших количествах – каолинит, монтмориллонит, малахит. В зоне окисления церуссит является одним из главных минералов.

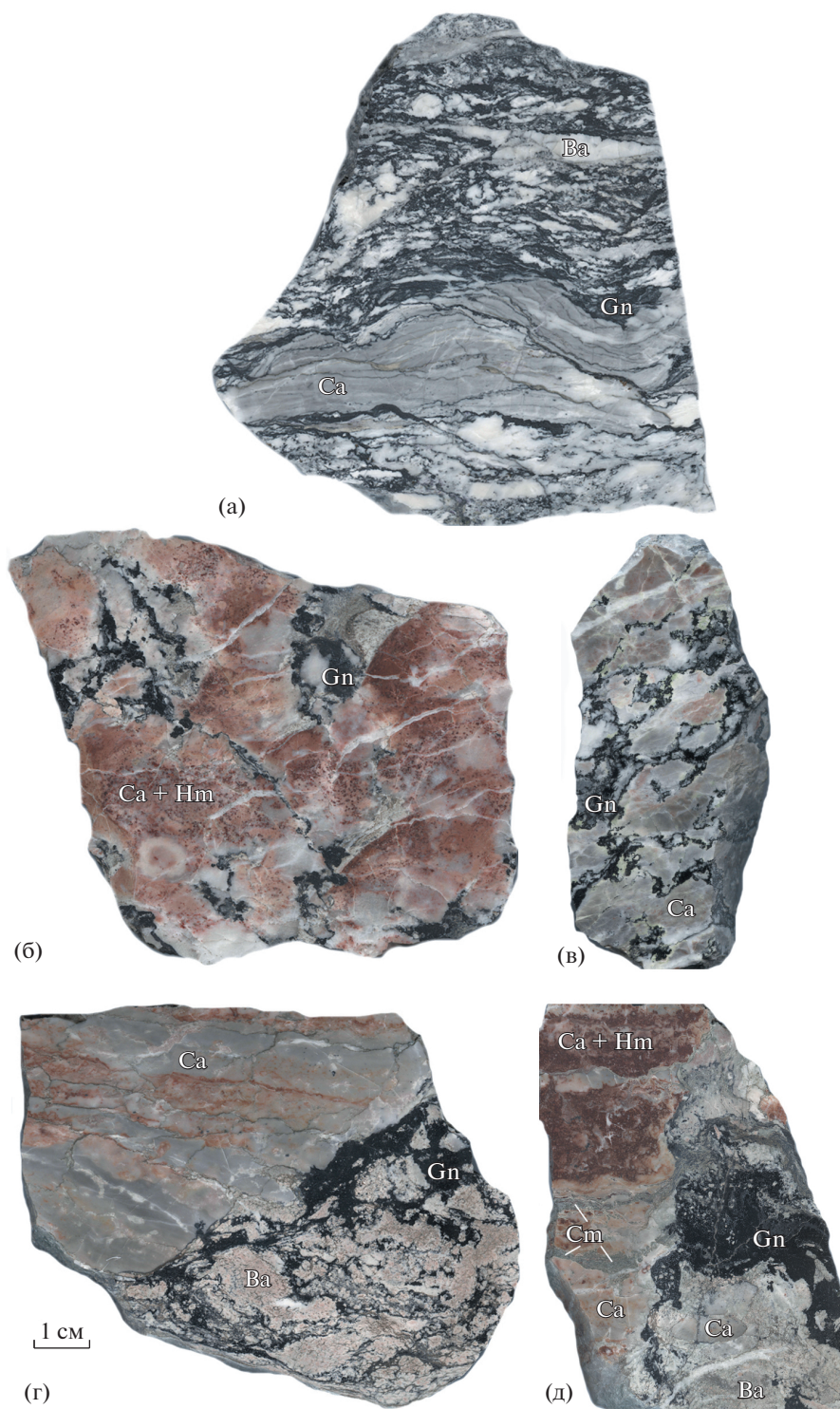
По текстурам выделяются три главные разновидности руд, между которыми существуют взаимные переходы: послойно-полосчатые, гнездовидно-сетчатые и сплошные пятнистые (фиг. 5). Реже встречаются брекчиевидные, брекчиевые и прожилковые текстуры. Преобладают на месторождении послойно-полосчатые руды. Барит, галенит и другие минералы в них развиваются по алевролитовым слойкам в известняках, заполняя поровое пространство и цементируя зерна кварца, полевых шпатов, слюды и хлорита (фиг. 6а–г). Одновременно в алевролитовых слойках и на их границе с известняками происходит частичное растворение кальцита. Изредка этот процесс приводит к образованию уплощенно-вытянутых каверн, инкрустированных кристаллами галенита, пирита и родохрозита (фиг. 7в–е). В соответствии с линзовидно-слоистым распределением алевролита в известняках полосчатые руды также характеризуются субпараллельной ориентировкой рудных агрегатов. Поэтому такие руды в первом приближении похожи на исходно-слоистые отложения. Однако во всех изученных образцах рудные минералы сконцентрированы почти исключительно в пористых алевролитовых прослоях и крайне редко, лишь в виде единичных зерен, встречаются в плотной карбонатной массе. Такое распределение вещества маловероятно для седиментогенных руд и свидетельствует о более позднем по отношению к вмещающим породам наложенном характере барит-галенитовой минерализации.

В гнездовидно-сетчатых разновидностях рудные минералы наблюдаются в виде неравномерно рассеянных в известняках небольших (2–20 мм в поперечнике) неправильных по форме гнезд и вытянутых, сложно ветвящихся (дентритовидных) скоплений толщиной 1–5 мм и длиной 3–7 см. Такие текстуры образуются за счет отложения рудных минералов по границам немного смещенных относительно друг друга фрагментов известняков (интракластов), вокруг частиц более мелкого органического детрита, в кавернах и порах извест-

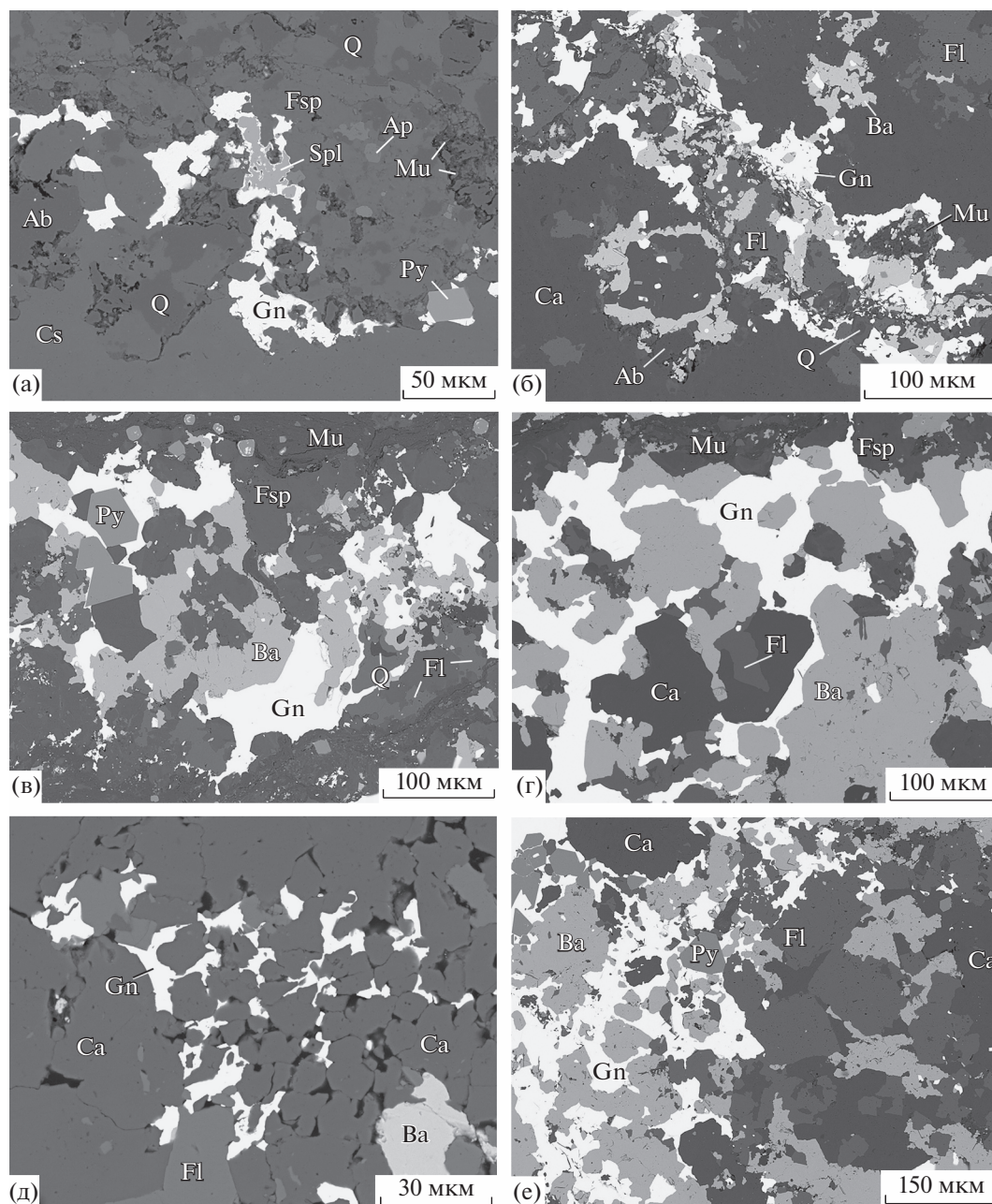
Таблица 1. Минералы вмещающих пород и барит-галенитовых руд месторождения Ушкатын-III

№ п/п	Минерал	Формула	Методы	Породы		
				И	А	Р
1	Самородное серебро**	Ag	1			X
2	Кварц	SiO ₂	1, 2, 3	●	■	●
3	Рутил*	TiO ₂	2		X	X
4	Гематит	Fe ₂ O ₃	1, 2	●		●
5	Ильменит*	FeTiO ₃	2		X	X
6	Халькозин*	Cu ₂ S	2		X	X
7	Акантит*	Ag ₂ S	2			X
8	Галенит	PbS	1, 2, 3	X	X	■
9	Сфалерит	ZnS	1, 2	X	X	●
10	Халькопирит	CuFeS ₂	1, 2	X	X	X
11	Пирит	FeS ₂	1, 2	X	●	●
12	Пираргирит**	Ag ₃ (SbS ₃)	1			X
13	Блеклая руда (тетраэдрит)**	Cu ₁₂ [(Sb,As)S ₃] ₄ S	1			X
14	Циркон*	Zr(SiO ₄)	2		X	X
15	Каолинит*	Al ₂ (Si ₂ O ₅)(OH) ₄	3			X
16	Пирофиллит*	Al ₂ (Si ₄ O ₁₀)(OH) ₂	2			X
17	Мусковит	K(Al,Mg) ₂ (Al,Si) ₄ O ₁₀ (OH) ₂	2, 3		●	●
18	Бiotит*	K(Fe,Al,Mg) ₃ (Al,Si) ₄ O ₁₀ (OH) ₂	2		X	
19	Монтмориллонит*	(Na _{0,33} ·nH ₂ O)(Al _{1,67} Mg _{0,33})(Si ₄ O ₁₀)(OH) ₂	2		X	X
20	Шамозит*	(Fe,Mg) ₅ Al(AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₈	1, 2, 3	●	●	●
21	Калиевый полевой шпат*	K(AlSi ₃ O ₈)	2, 3		■	●
22	Альбит*	Na(AlSi ₃ O ₈)	2, 3	●	●	●
23	Апатит*	Ca ₅ (PO ₄) ₃ (F,OH)	2	X	X	X
24	Пироморфит	Pb ₅ (PO ₄) ₃ Cl	1, 2			X
25	Кальцит	CaCO ₃	1, 2, 3	■	■	■
26	Родохрозит*	MnCO ₃	1, 2			●
27	Сидерит*	FeCO ₃				X
28	Церуссит	PbCO ₃	1, 2			■
29	Доломит*	CaMg(CO ₃) ₂	1, 2			●
30	Малахит	Cu ₂ (CO ₃)(OH) ₂	1, 2, 3			●
31	Барит	BaSO ₄	1, 2, 3	X	X	■
32	Флюорит	CaF ₂	1, 2, 3			●

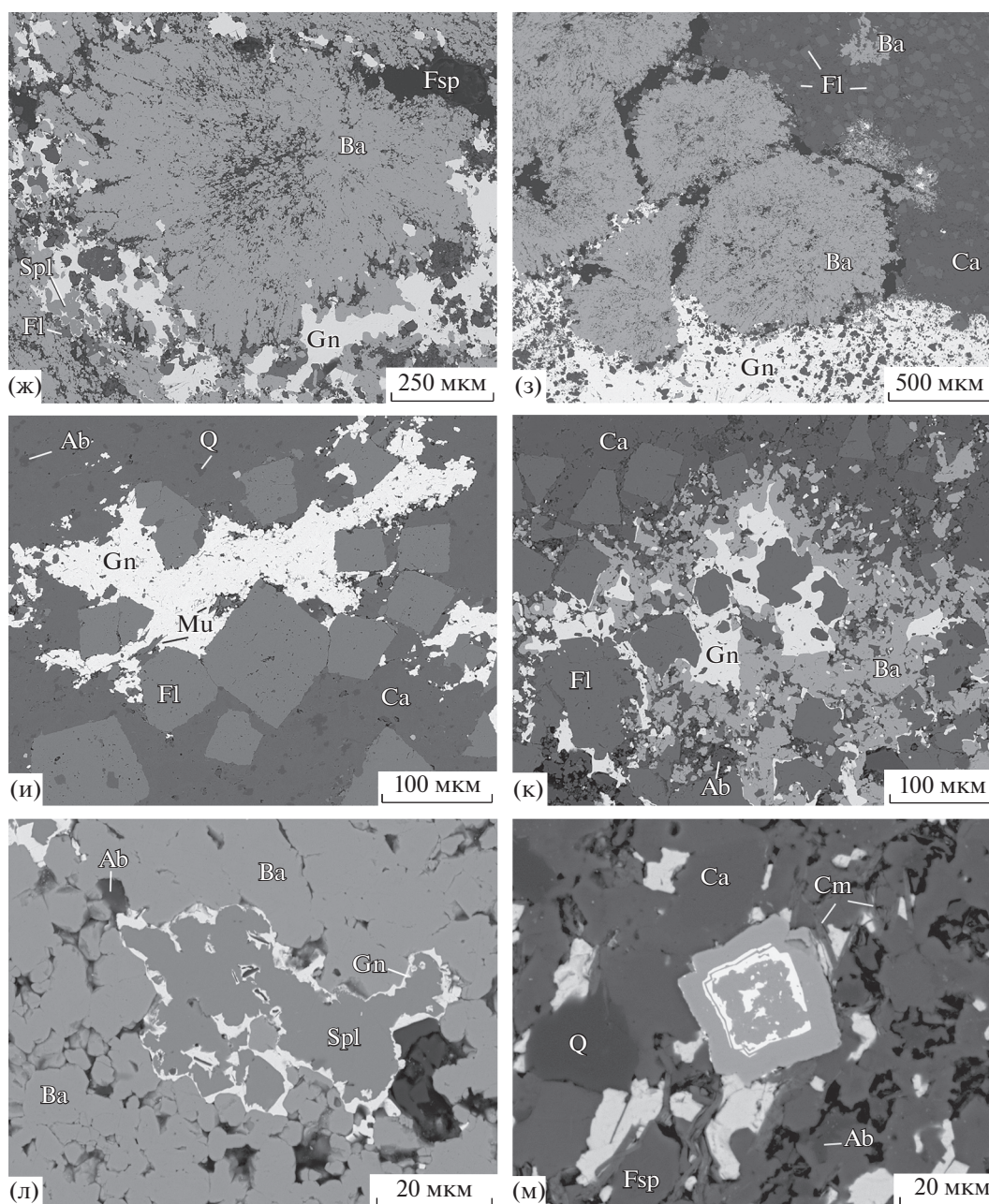
Примечание. Породы: И – известняки, А – алевролиты, Р – барит-галенитовые руды. Курсивом выделены гипергенные минералы. * – минералы, впервые диагностированные в барит-галенитовых рудах месторождения в ходе данного исследования. ** – минералы, отмечаемые Н.М. Митряевой (1979), но не установленные в изученных нами образцах. Методы диагностики: 1 – оптическая микроскопия, 2 – электронная микроскопия и микроанализ, 3 – рентгенофазовый анализ. Минералы: ■ – главные (>5 об. %), ● – второстепенные (1–5 об. %), X – акцессорные (<1 об. %). Помимо перечисленных в таблице минералов в рудах установлены мелкие (3–5 мкм в поперечнике) зерна не диагностированных минералов следующих элементов: Ag + Cu + S, Ag + Pb + S, Cu + Sb + S.



Фиг. 5. Текстуры барит-галенитовых руд месторождения Ушкатын-III. Фотографии образцов, выполненные в одном масштабе. а – послойно-полосчатая руда, переходящая в сплошную: известняк (серый) с микрослойками алевролита, по которым развивается барит (белый) и галенит (черный); б и в – гнездовидно-сетчатая руда: б – сложно-ветвящиеся скопления барита и галенита (черные участки) в известняке, в – цементация барит-галенитовым агрегатом (черный) интракластовых блоков известняка (серый); г и д – контакт сплошных пятнистых руд с известняками: г – руды сферолитовой структуры: в правой части кадра скопления сферолитов барита (светло-серые), окруженные галенитом (черный), в левой части кадра – серый известняк (неравномерно-серая масса) с тонкими алевролитовыми слоями (темные); д – пятнистые руды, замещающие ритмично-полосчатый известняк: в правой части кадра – пятнистый агрегат барита (неравномерно серый) и галенита (черный) с включениями кальцита (однородный серый) и шамозита (серо-зеленые слойки). *Минералы:* Gn – галениит, Hm – гематит, Ca – кальцит, Ba – барит, Cm – шамозит.



Фиг. 6. Минералы барит-галенитовых руд месторождения Ушкатын-III. Фотографии аншлифов в обратно-отраженных электронах. а–г – заполнение баритом, галенитом, пиритом и флюоритом порового пространства в алевролитовых прослоях (варьирующая по оттенкам темно-серого цвета основная масса породы, сложенная калиевым полевым шпатом, альбитом, мусковит-фенгитом, кварцем и кальцитом): последовательность рисунков иллюстрирует разную интенсивность рудного процесса от минимальной (а) к максимальной (г); д – заполнение флюоритом, баритом и галенитом пор в кальцитовом агрегате (черные участки – незаполненные поры); е – кубические кристаллы флюорита на границе барит-галенитового агрегата и известняка; ж – сферолит барита, окруженный зернами сфалерита, галенита, флюорита и калиевого полевого шпата (темно-черные участки вокруг сферолита и внутри его – поры); з – контакт баритовых сферолитов с кальцитовой массой известняков, содержащей многочисленные кристаллы флюорита (темно-черные участки вокруг сферолитов и внутри их – поры); и – идиоморфные кристаллы флюорита на границе галенитового “гнезда” и кальцита известняка; к – скопления флюорита, барита и галенита в кальцитовой массе известняка; л – заполнение порового пространства в барите зональным агрегатом галенита и сфалерита (темно-серые участки – незаполненные поры); м – зональный галенит-пиритовый сросток (в центре кадра) в алевролитовом прослое полосчатых руд (черные участки – поры). *Минералы:* Q – кварц, Gn – галенит, Spl – сфалерит, Py – пирит, Mu – фенгит-мусковит, Cs – шамозит, Fsp – калиевый полевой шпат, Ab – альбит, Ca – кальцит, Ba – барит, Ap – апатит, Fl – флюорит.

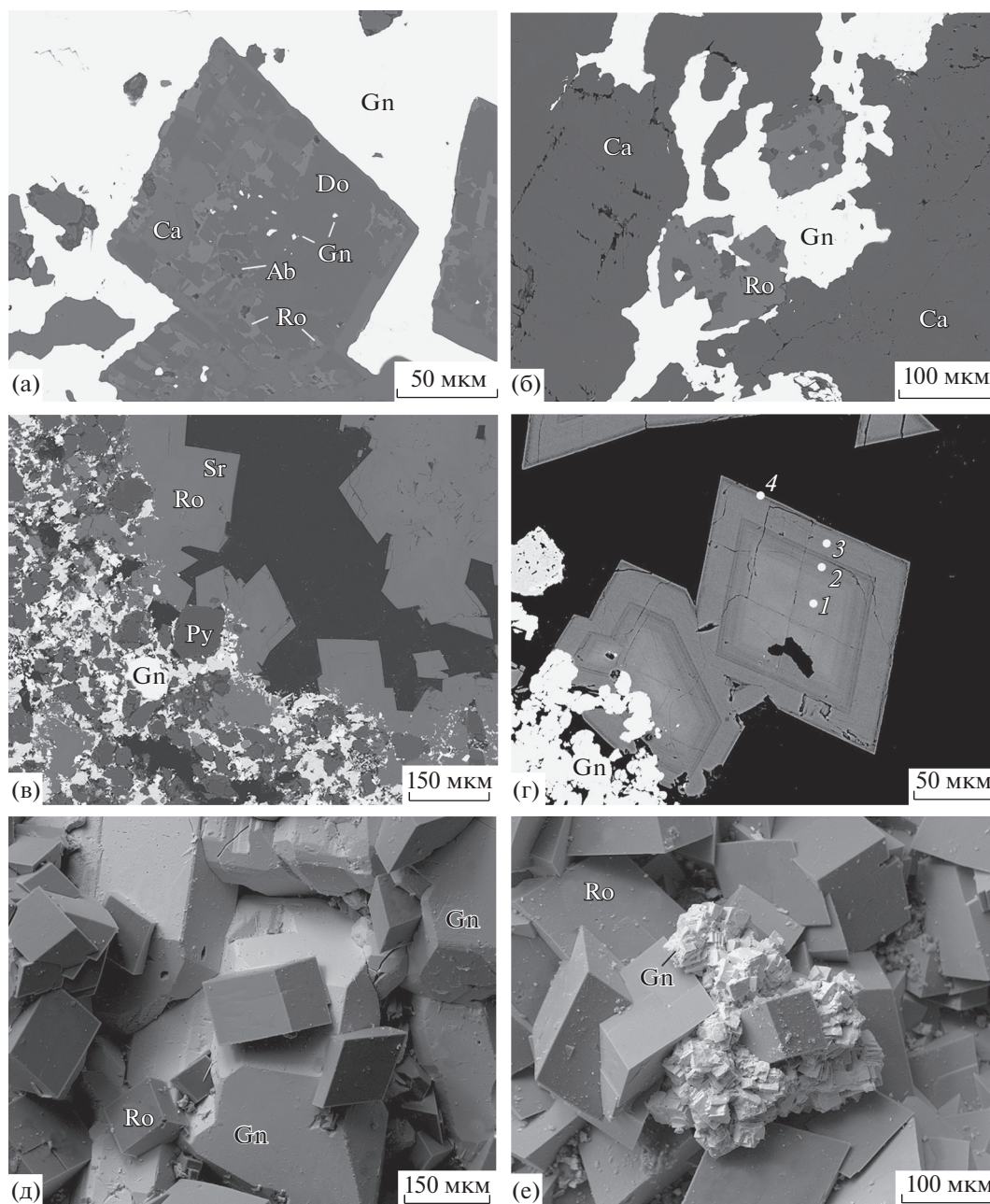


Фиг. 6. Окончание

няков, а также в тонких механических трещинах (фиг. 5б, в; фиг. 6д, е). Характерной особенностью гнездовидно-сетчатых текстур являются извилистые неровные края рудных скоплений и частое присутствие в их составе захваченных из вмещающих пород включений кальцита и минералов алевролитов – кварца, полевых шпатов, слюды, хлорита. Местами гнездовидно-сетчатые текстуры переходят в прожилковые и в брекчиевидные. Однако собственно рудные брекчии, где разобщенные и перемещенные обломки известняков

скреплены барит-галенитовым цементом, на месторождении встречаются редко.

Сплошные пятнистые руды имеют двоякую природу. Прежде всего, к ним относятся разновидность послойно-полосчатых, гнездовидно-сетчатых и брекчиевидных руд, в которых количество барита и галенита резко преобладает над фрагментами вмещающих известняков. Другой тип сплошных руд составляет столбообразные или плитообразные тела мощностью 5–15 см, образующиеся путем замещения вмещающих известняков вдоль механически ослабленных зон. Такие руды могут быть



Фиг. 7. Карбонаты марганца и железа в барит-галенитовых рудах месторождения Ушкатын-III. Фотографии: а–г – аншлифов в обратно-отраженных электронах, д и е – образцов во вторичных электронах. а – ромбовидный кристалл доломита с включениями родохрозита, кальцита и галенита в массе жильного галенита; б – пойкилитовые зерна родохрозита в галенитовой просечке; в и г – ромбовидные кристаллы зонального Fe–Mn-карбоната, инкрустирующие полость (черная) в барит-галенитовой руде: в – общий вид, г – деталь (цифрами отмечены зоны кристалла, соответствующие составам: 1 – $(\text{Mn}_{0.78}\text{Ca}_{0.14}\text{Fe}_{0.04}\text{Mg}_{0.01}\text{Pb}_{0.03})(\text{CO}_3)$, 2 – $(\text{Mn}_{0.68}\text{Ca}_{0.11}\text{Fe}_{0.19}\text{Mg}_{0.01}\text{Pb}_{0.01})(\text{CO}_3)$, 3 – $(\text{Mn}_{0.33}\text{Ca}_{0.07}\text{Fe}_{0.57}\text{Mg}_{0.01}\text{Pb}_{0.02})(\text{CO}_3)$, 4 – $(\text{Mn}_{0.38}\text{Ca}_{0.08}\text{Fe}_{0.48}\text{Mg}_{0.04}\text{Pb}_{0.01})(\text{CO}_3)$); д и е – сростки ромбоэдрических кристаллов родохрозита с куб-октаэдрическими кристаллами (д) и микродрюзой (е) галенита в полости в барит-галенитовой руде. *Минералы:* Gn – галенит, Py – пирит, Ab – альбит, Ca – кальцит, Ro – родохрозит, Sr – сидерит, Do – доломит.

как согласными, так и секущими слоистость карбонатных отложений. Основной объем сплошных руд сформирован неоднородной по строению барит-галенитовой массой с широко варьирующими пропорциями главных минералов. Барит здесь не-

редко представлен скоплениями относительно крупных (диаметром около 1 мм) радиально-лучистых агрегатов (сферолитов) пластинчатых кристаллов (фиг. 6ж, з). На контакте руд с известняками хорошо видно, что баритовые сферолиты рас-

тут внутрь микрозернистой кальцитовой массы, растворяя и вытесняя ее. Пространство между сферолитами заполнено мелкозернистым галенитом, кристаллами флюорита, зернами альбита, калиевого полевого шпата и мусковита, изредка кальцита. Кроме того, на границе между баритовыми сферолитами наблюдается скопление пор, появившихся в результате растворения кальцита. Поры присутствуют также и внутри сферолитов, трассируя поверхность отдельных пластинок барита.

Во всех текстурных разновидностях руд преобладают мелкозернистые структуры, со сложными, не всегда однозначно интерпретируемыми возрастными взаимоотношениями между минералами. Поэтому определить четкую стадийность минералообразования в рудах не представляется возможным. Тем не менее удается установить некоторые закономерности. Они сводятся к следующему.

Пирит, по всей видимости, образуется раньше основной массы галенита и барита. В изученных рудах пирит, как правило, формирует хорошо ограненные кристаллы, которые цементируются агрегатом ксеноморфных зерен барита, галенита и других минералов (фиг. ба, в, е). Вполне вероятно, что образование по крайней мере части пирита не связано непосредственно с рудным процессом. Этот минерал образовывался в ходе диагенеза “фоновых” карбонатных отложений, а при поступлении в них гидротермальных растворов и осаждении барита и галенита пирит (так же как и кальцит) сохранился как устойчивая “реликтовая” фаза. В пользу этого свидетельствует присутствие кристаллов пирита в алевритовых прослоях вмещающих руды рифовых известняков, даже в тех случаях, когда последние не содержат барит-галенитовых выделений. Кроме идиоморфных кристаллов пирита для изученных руд характерны концентрически-зональные галенит-пиритовые сростания. В хорошо ограненных кристаллах пирита кубической формы присутствуют серии тонких (первые микроны мощностью) ритмично повторяющихся по зонам роста слойков (зонок) галенита (фиг. бм). Генетическая интерпретация таких сростаний неоднозначна. Они могут быть результатом одновременной кристаллизации пирита и галенита, а могут быть продуктом избирательного замещения пирита более поздним галенитом, как это имеет место при образовании атоллных структур.

К наиболее ранним минералам руд, вероятнее всего, относится флюорит. Он образуется путем замещения кальцита и поэтому чаще всего сосредоточен на границе рудных скоплений и вмещающих известняков (фиг. бг, и, к). Кроме того, флюорит встречается непосредственно в составе руд (см. фиг. бб–г). Главной формой выделения флюорита являются идиоморфные кристаллы кубиче-

ской формы размером до 100 мкм в поперечнике, реже наблюдаются плохо ограненные изометричные или удлинённые индивиды. Во всех случаях на зерна флюорита нарастают более поздние зерна барита и галенита. Кристаллы флюорита встречаются в виде включений, захваченных сферолитами барита. Для самого же флюорита типичны мельчайшие реликты “материнского” кальцита. Количество флюорита прямо пропорционально размерам рудных скоплений.

Барит и галенит, как правило, представлены неправильными по форме зернами, образующими тесные сростания друг с другом. Скорее всего, основная масса барита и галенита кристаллизуется практически одновременно. Тем не менее, встречаются участки руд с более или менее хорошо ограненными кристаллами барита и ксеноморфными выделениями галенита. Такая ситуация типична, например, для сферолитовых структур в сплошных рудах. Поэтому нельзя исключать, что в ряде случаев кристаллизация барита начиналась раньше, чем галенита.

В некоторых образцах установлено, что при заполнении каверн и пор в известняках и скоплениях барита первым кристаллизовался галенит, а затем сфалерит, в результате чего сформировались концентрически-зональные микроагрегаты (фиг. ба, л). Но на других участках подобные возрастные взаимоотношения между этими минералами не очевидны: галенит и сфалерит здесь представлены сростаниями ксеноморфных зерен, образующихся, скорее всего, синхронно.

В барит-галенитовых рудах установлены доломит и карбонаты марганца (родохрозит и марганцевый сидерит). Причем, судя по структурам руд, образование этих карбонатов происходило практически одновременно с галенитом. Доломит представлен крупными (до 200 мкм в поперечнике) часто хорошо ограненными кристаллами ромбовидной формы, окруженными зернами барита и скрытокристаллической массой галенита (фиг. 7а). Доломит содержит включения родохрозита и кальцита, которые частично расположены по зонам роста кристалла-хозяина и частично распределены незакономерно. В результате выделения доломита приобретают пятнисто-зональное внутреннее строение. Кроме того, в доломите присутствуют микроскопические зерна альбита, пиррофиллита, галенита и барита. Родохрозит, помимо включений в доломите, присутствует также и в виде самостоятельных кристаллов размером до 100 мкм в поперечнике. Кристаллы родохрозита, заполняющие совместно с галенитом весь объем рудных просечек, имеют пойкилитовую структуру, они содержат многочисленные включения кальцита и галенита (фиг. 7б). В полостях выщелачивания кальцита в тесных сростаниях с куб-октаэдрическими кри-

сталлами галенита образуются хорошо ограненные ромбоэдрические индивиды зонального Fe–Mn-карбоната: их внутренние зоны обогащены марганцем и по составу отвечают родохрозиту $(\text{Mn}_{0.78}\text{Ca}_{0.14}\text{Fe}_{0.04}\text{Mg}_{0.01}\text{Pb}_{0.03})_{1.00}(\text{CO}_3)$, а внешние обогащены железом и по составу соответствуют марганцевому сидериту $(\text{Mn}_{0.33}\text{Ca}_{0.07}\text{Fe}_{0.57}\text{Mg}_{0.01}\text{Pb}_{0.02})_{1.00}(\text{CO}_3)$ (фиг. 7в–е). Характерно, что Fe–Mn-карбонаты содержат примесь свинца. Кроме того, в некоторых анализах родохрозита установлено присутствие цинка – до 0.03 к.ф.

Несмотря на различия в морфологических особенностях, текстуры и структуры всех разновидностей руд свидетельствуют о том, что осаждение основной массы барита, галенита и других минералов происходило в открытом поровом пространстве и при частичном растворении известняков вдоль пути просачивания металлоносных растворов. Тектурный рисунок руд во многом наследует морфологию распределения тонкообломочного материала в известняках, в том числе разделяющего интракластовые блоки, появившиеся еще на стадии формирования рифовых построек. Следовательно, в период накопления рудного вещества карбонатные отложения были не полностью литифицированы, постседиментационная перекристаллизация кальцита и других минералов затронула не весь объем рифовых отложений и в них сохранялись проницаемые для гидротерм участки. Вероятнее всего, образование руд осуществлялось либо в глубинных (корневых) зонах еще формирующегося рифа, либо на самых ранних этапах захоронения уже отмершей рифовой постройки.

Во всех текстурных разновидностях руд заметны явные следы более поздних тектонических деформаций. Особенно четко признаки складчатости и разрывных нарушений выражены в линзовидно-полосчатых рудах. Механические смещения сопровождалась частичной мобилизацией рудного вещества и переотложением его во вновь открывшиеся трещины. Однако редкость брекчиевых текстур и секущих породы рудных жил отражает локальный характер этих процессов. Таким образом, геологические и петрографические наблюдения определенно свидетельствуют о том, что к началу тектонических подвижек, изменивших структурный облик осадочных толщ, рудные залежи были уже образованы.

Изотопный состав серы, углерода и кислорода

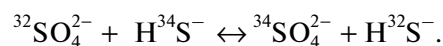
Изотопный состав серы. Значения $\delta^{34}\text{S}$ в сульфидном концентрате, состоящем преимущественно из галенита, варьируют от -25.7 до -12.6‰ , а в барите – от 10.9 до 15.3‰ (табл. 2). То есть, во всех изученных образцах сосуществующие рудные минералы характеризуются сильно

отличающимся изотопным составом серы: галенит обогащен легким изотопом ^{32}S , а барит – тяжелым ^{34}S . Разница между значениями $\delta^{34}\text{S}_{\text{сульфиды}}$ и $\delta^{34}\text{S}_{\text{барит}}$ составляет от 31.9 до 36.6‰ . Полученные цифры указывают на образование барита при участии изотопно-тяжелой серы растворенного в морской воде сульфат-иона, а сульфидов – за счет обогащенного легким изотопом ^{32}S сероводорода, образующегося на стадии раннего диагенеза осадков в ходе бактериальной сульфат-редукции (Виноградов, 1980; Canfield, 2001; Johnson et al., 2004, 2009; Seal, 2006; Griffith, Paytan, 2012; Hoefs, 2018; Cansu, Ozturk, 2020).

Процессы разделения изотопов серы в содержащих органическое вещество отложениях хорошо изучены (Hoefs, 2018). Схематично их можно выразить уравнениями реакций метаболического восстановления сульфата:



где CH_2O – органическое вещество осадка, SO_4^{2-} – сульфат-ион присутствующей в осадке морской воды, HS^- и HCO_3^- – новообразованные компоненты порового раствора, и изотопного обмена:



В результате комбинации этих процессов новообразованный сероводород концентрирует преимущественно легкий изотоп ^{32}S , а остаточный сульфат-ион – тяжелый ^{34}S . Если система закрыта в отношении морского сульфат-иона (то есть доступ SO_4^{2-} в осадок ограничен), то по мере его исчерпания в поровом растворе происходит возрастание значений $\delta^{34}\text{S}$ как остаточного сульфата, так и сероводорода. Но если система открыта, то $\delta^{34}\text{S}$ сульфата мало изменяется по сравнению с морской водой, а сероводорода заметно снижается. Разница $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4} - \delta^{34}\text{S}_{\text{HS}}$ может достигать более 40‰ (Hoefs, 2018). Образование изотопно-легкого сероводорода возможно также и в результате абиогенной сульфат-редукции. Но для этого необходимы температуры более 200°C , а обогащение сероводорода изотопом ^{32}S относительно сульфат-иона составляет при этом всего около 10‰ (Seal, 2006). Это значительно ниже, чем в ходе биогенных реакций при низких температурах и чем в барит-галенитовых месторождениях Ушкатын-III.

Появление в поровом растворе биогенного сероводорода способствует образованию сульфидов. Чаще всего это минералы железа, но при наличии в растворе других металлов или при дополнительном поступлении их в составе гидротермальных растворов возможна кристаллизация соответствующих фаз, в том числе галенита и сфалерита. Сульфиды

Таблица 2. Изотопный состав серы, углерода и кислорода в минералах барит-галенитовых руд месторождения Ушкатын-III

№ п/п	№ обр.	Описание образцов	Изотопный состав, ‰				
			$\delta^{34}\text{S}_{\text{барит}}$ VCDT	$\delta^{34}\text{S}_{\text{сульфиды}}$ VCDT	$\delta^{13}\text{C}_{\text{карбонат}}$ VPDB	$\delta^{18}\text{O}_{\text{барит}}$ VSMOW	$\delta^{18}\text{O}_{\text{карбонат}}$ VSMOW
1	Уш-3-2	Руда послойно-полосчатой текстуры в светло-сером известняке	15.2	-16.7		9.9	
2			15.3			10.2	
3	Уш-3-12	Руда гнездовидно-сетчатой текстуры в светло-сером известняке		-22.5	0.4		14.8
4				-16.1	1.2		17.6
5				-17.4			
6				-19.9			
7				-19.0			
8	Уш-3-17	Руда послойно-полосчатой текстуры в углеродистом темно-сером известняке		-13.7	-2.5		17.6
9				-12.7	-7.6		19.7
10				-12.8			
11	Уш-318-153	Руда гнездовидно-сетчатой текстуры в розовом известняке		-17.1	-0.5		20.4
12				-21.3	-2.9		16.3
13				-22.2			
14				-20.8			
15	Уш-319-514	Руда сплошной пятнистой текстуры, сферолитовой структуры в светло-сером известняке	10.9	-25.7		14.4	
16	Уш-319-516	Руда гнездовидно-сетчатой текстуры в розовом известняке		-21.3	0.7		21.0
17				-19.0			
18					3.5		14.9
19	Уш-319-517	Руда послойно-полосчатой текстуры в светло-сером известняке		-12.6			

во многом наследуют изотопный состав серы “материнского” сероводорода и поэтому, как правило, характеризуются отрицательными значениями $\delta^{34}\text{S}$. Важно также отметить, что кристаллизация сульфидов также сопровождается фракционированием изотопов серы между раствором и твердой фазой. Так, согласно результатам экспериментальных исследований, по сравнению с сероводородом исходного раствора изотопный состав серы галенита легче на 6.3‰ (Seal, 2006; Hoefs, 2018). Скорее всего, этот эффект также вносит вклад в итоговый изотопно-легкий состав серы галенита из руд месторождения Ушкатын-III.

Источником изотопно-тяжелой ^{34}S серы в барите является сульфат-ион морской воды. В современном океане значение $\delta^{34}\text{S}$ для SO_4^{2-} составляет в среднем 21‰ (Griffith, Paytan, 2012), в воде позднедевонского океана соответствующая величина равнялась 25–30‰ (Claypool et al., 1980).

Это существенно выше, чем в баритах месторождения Ушкатын-III. Более низкие, чем в морской воде, значения $\delta^{34}\text{S}_{\text{барит}}$ в данном случае могут объясняться несколькими причинами.

Не исключено, что одна из проанализированных проб (образец Уш319-514) содержала тонкодисперсные включения галенита или других сульфидов с изотопно-легкой серой. На это указывает то, что другой образец Уш-3-2, с максимально однородными на макро- и микроуровне выделениями барита, отличается от образца Уш319-514 более высокими значениями $\delta^{34}\text{S}_{\text{барит}} \approx 15\%$. По всей видимости, величину $\delta^{34}\text{S}_{\text{барит}} < 15\%$ следует рассматривать как заниженную из-за механической примеси сульфидов. Но и эта цифра меньше усредненных данных для $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ морской воды. Поэтому должны быть дополнительные факторы снижения $\delta^{34}\text{S}_{\text{барит}}$ в изученных рудах. Среди них возможны следующие варианты. 1) Индивидуаль-

ные особенности состава воды конкретного бассейна. Например, уменьшение $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ происходит в результате поступления в относительно изолированные водоемы больших масс речных вод, для которых характерен более легкий по сравнению с морской водой изотопный состав серы (Hoefs, 2018). 2) Участие в образовании барита изотопно-легкой серы, поступившей из глубинных источников в составе гидротермальных растворов. Как известно, значения $\delta^{34}\text{S}$ для магматических пород приближаются к 0‰ (Hoefs, 2018). Привнос такой серы в область рудоотложения будет снижать общую величину $\delta^{34}\text{S}$ минералов. Для месторождения Ушкатын-III этот сценарий представляется наименее вероятным, но исключать его полностью нельзя. 3) Участие в образовании барита серы окисленного биогенного сероводорода, обогащенного изотопом ^{32}S . В процессе сульфат-редукции даже относительно небольшие изменения Eh, pH и других параметров способны сместить равновесие сульфат \leftrightarrow сульфид в ту или иную сторону. При этом повторное окисление серы $\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-$ (например, при поступлении в осадок новых порций, содержащих свободный кислород морской воды) будет поставлять в раствор дополнительное количество легкого изотопа ^{32}S , который затем входит в состав барита. Этот вариант кажется наиболее правдоподобным.

Однако каковы бы ни были причины снижения $\delta^{34}\text{S}_{\text{барит}}$ относительно морской воды, общий высокий уровень содержания в изученном барите тяжелого изотопа ^{34}S однозначно фиксирует участие в образовании этого минерала сульфата морской воды.

Изотопный состав углерода. По изотопному составу углерода кальциты вмещающих руды рифовых известняков близки к карбонатам “нормальных” морских осадков. Величина $\delta^{13}\text{C}_{\text{карбонат}}$ в пяти из девяти проб имеет положительные значения: от 0.4 до 3.5‰ (в среднем 1.2‰). Такие значения $\delta^{13}\text{C}_{\text{карбонат}}$ свидетельствуют о том, что главным источником углерода для кальцита известняков служил бикарбонат морской воды девонского палеобассейна. Близкие величины $\delta^{13}\text{C}_{\text{карбонат}}$ (в среднем 2.1‰) ранее были получены для кальцитов органогенно-детритовых известняков, вмещающих железные и марганцевые руды месторождения Ушкатын-III (Брусницын и др., 2020). Вместе с тем, в оставшихся четырех пробах рифовых известняков установлены отрицательные значения $\delta^{13}\text{C}_{\text{карбонат}}$: от -7.6 до -0.5‰ (среднем -2.7‰). В этих случаях в образовании карбонатов, помимо бикарбоната морской воды, принимала участие также и обогащенная легким изотопом углерода ^{12}C углекислота, выделяющаяся при разложении захороненного в осадке углеродистого ОВ (Кулешов, 2001; Лейн, 2004). Причем, судя

по небольшим смещениям $\delta^{13}\text{C}_{\text{карбонат}}$ в область отрицательных значений, количество ОВ в карбонатных отложениях чаще всего было относительно невелико. Исключение составляет только одна проба в обр. Уш-3-17, где $\delta^{13}\text{C}_{\text{карбонат}} = -7.6\text{‰}$ фиксирует повышенные содержания ОВ. Характерно, что именно в этом образце присутствие ОВ диагностируется также и петрографическими методами. Фиксируемое по изотопному составу углерода присутствие в изученных породах ОВ хорошо согласуется с данными по изотопному составу серы барита и сульфидов.

Изотопный состав кислорода. Значения $\delta^{18}\text{O}_{\text{барит}}$ в проанализированных образцах варьируют от 9.9 до 14.4‰. Эти цифры очень близки к данным для кислорода сульфат-иона морской воды современного и девонского океанов, для которых средняя величина $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ равна 9.3 и 15.3‰ соответственно (Claypool et al., 1980; Griffith, Paytan, 2012). Вероятнее всего, именно кислород растворенного в морской воде сульфата сконцентрирован в составе изученного барита.

Значения $\delta^{18}\text{O}$ в карбонатах барит-галенитовых руд изменяются от 14.8 до 21.0‰. Такие величины ниже уровня $\delta^{18}\text{O}_{\text{карбонат}}$ в “нормальных” седиментогенных и диагенетических карбонатах (~28–31‰), но вполне характерны для карбонатов осадочных пород, перекристаллизованных либо в ходе гидротермальных процессов, либо в условиях катагенеза (Кулешов, 2001). Для месторождения Ушкатын-III возможны оба эти варианта. Близкие значения $\delta^{18}\text{O}_{\text{карбонат}}$ ранее были установлены в марганцевых рудах месторождения и вмещающих их известняках (Брусницын и др., 2020).

ГЕНЕТИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные материалы позволяют реконструировать геологическую обстановку и условия протекания рудообразующих гидротермальных процессов, помогают выявить характер генетической связи между BaSO_4 -Pb- и Fe-Mn-рудами месторождения Ушкатын-III. Рассмотрим эти вопросы подробнее.

Обобщение геологических и геохимических данных

Барит-галенитовые руды образовались в приповерхностных условиях в период формирования рифовых отложений. Об этом свидетельствует совокупность следующих фактов: 1) узкий стратиграфический размах оруденения; 2) стратиформный тип рудоносной залежи с локализацией барит-галенитовых скоплений почти исключительно в пределах линзовидных тел рифовых известняков;

3) приуроченность рудных тел к зоне “активного” в период накопления осадков конседиментационного разлома, но отсутствие прожилкового или иного оруденения на участках поздних тектонических нарушений как подстилающих, так и (что особенно важно) перекрывающих месторождения пород; 4) тектурный и структурный облик руд, свидетельствующий, во-первых, об отложении барита, галенита и других минералов преимущественно в открытом поровом пространстве еще не полностью консолидированных карбонатных отложений, а во-вторых, об образовании руд до начала складчатых деформаций осадочных толщ; 5) изотопный состав серы, углерода и кислорода, несущий метки участия морской воды и раннедиагенетических бактериальных процессов в образовании барита, сульфидов и карбонатов.

Из сказанного следует, что изначальные представления о существовании значительного временного интервала между образованием известняков и залегающих в них барит-галенитовых руд (Каюпова, 1974; Митряева, 1979; Рожнов, 1982; Калинин, 1985) для месторождения Ушкатын-III являются плохо обоснованными. В то же время, взгляды Н.С. Скрипченко (1989) о синхронности рифо- и рудообразования находят независимые подтверждения.

В строении осадочной толщи месторождения Ушкатын-III хорошо проявлен переход от береговых фаций к шельфовым. При этом наблюдается латеральная зональность разновозрастных отложений с замещением рифового комплекса, вмещающего барит-галенитовые руды, пачкой слоистых известняков, содержащих пласты железных и марганцевых руд. Последние представляют собой гидротермально-осадочные образования, явно сингенетичные с “фоновыми” карбонатными отложениями (Каюпова, 1974; Митряева, 1979; Рожнов и др., 1976; Рожнов, 1982; Варенцов и др., 1993; Брусницын и др., 2021б). Характерной особенностью всех пород железо- и марганценовой пачки (как руд, так и вмещающих их известняков) являются высокие концентрации микроэлементов, типичных для гидротермальных барит-полиметаллических руд, прежде всего, Zn, Ba, Pb и As, а также Sr и Cd. Средние содержания этих элементов в 10 и более раз превышают аналогичные показатели для “нормальных” карбонатных отложений (Брусницын и др., 2021б). В железо- и марганценовых известняках установлена вкрапленность галенита и сфалерита, а в самих железных и марганцевых рудах – аксессуарных минералов F, S, Zn, As, Sr, Ag, Sb, Te, Ba и Pb, в том числе и собственных Mn–Zn- и Mn–Pb-фаз (цинк-содержащих гаусманнита и якобсита, гетеролита, кентролита и пиробелонита) (Каюпова, 1974; Брусницын и др., 2021а). Причем равномерное распределение микроэлементов (и, соответственно, многих аксес-

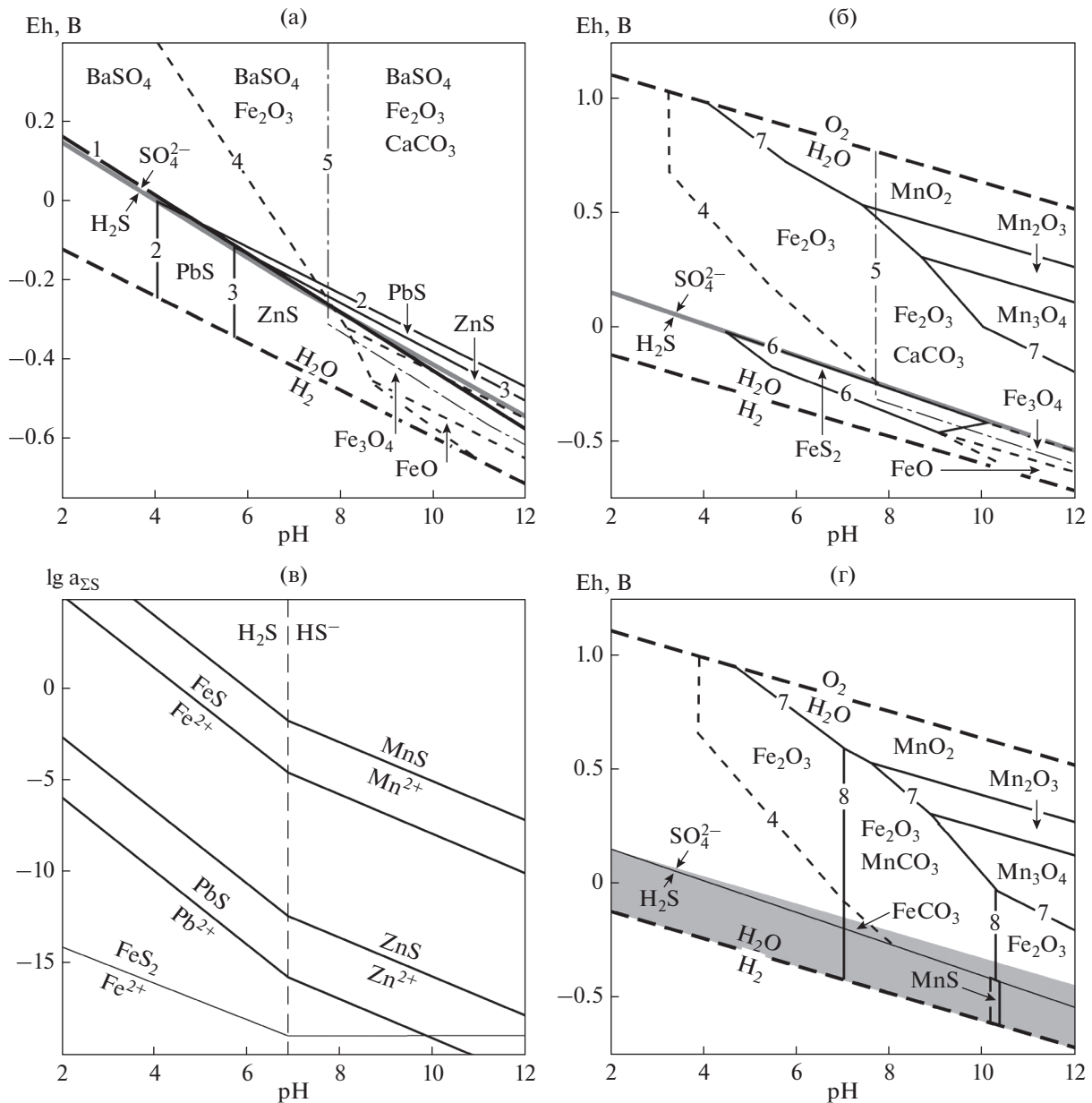
сорных минералов) в основной массе пород свидетельствует о накоплении их одновременно с формированием рудоносных отложений. Если бы полиметаллическая минерализация была бы поздней по отношению к железо-марганцевой, как это предполагали первые исследователи месторождения (Каюпова, 1974; Митряева, 1979; Рожнов, 1982), то трудно объяснить, почему обогащение редкими элементами происходило не по отдельным тектоническим нарушениям, а по всему объему уже сформировавшейся рудоносной пачки. В свою очередь, барит-галенитовые руды содержат минералы марганца и железа – родохрозит, марганцевый сидерит, гематит, пирит, шамозит, скопления шамозита и гематита типичны также и для рудоносных рифовых известняков.

Пространственная и временная сопряженность с локализацией по крайней мере части залежей на одном стратиграфическом уровне и в непосредственной близости друг от друга, общие черты геохимии и минералогии роднят барит-галенитовые, железные и марганцевые руды месторождения Ушкатын-III. Вероятнее всего, в данном случае все типы руд начинали образовываться практически одновременно и являлись продуктами развития единой гидротермальной системы. Различия же в составе металлоносных залежей обусловлены дифференциацией элементов в областях разгрузки растворов. Приуроченные к зоне конседиментационного разлома барит-галенитовые скопления в карбонатных рифовых постройках накапливаются непосредственно на участке просачивания гидротерм, а расположенные на удалении от разлома железо- и марганценовые отложения представляют собой дистальные фации металлоносных отложений. Сам же конседиментационный разлом служил наиболее вероятным “подводящим каналом” для гидротермальных растворов.

Условия осаждения рудных элементов

Физико-химические условия накопления бария, свинца, цинка, железа и марганца в приповерхностных обстановках достаточно хорошо изучены (Кривовичев, 1979; Кисляков, Щеточкин, 2000; Hanor, 2000; Robb, 2005). Проведенные нами расчеты принципиально согласуются с результатами предшественников. Главные закономерности удобно отразить в виде диаграмм фазовых равновесий (фиг. 8).

Барит образуется в окислительных условиях (при значениях Eh выше границы равновесия H_2S/SO_4^{2-}) в широком диапазоне Eh и pH. Произведение растворимости барита равно 1×10^{-10} при $T = 25^\circ C$ (Лурье, 2012). Следовательно, даже очень небольшие концентрации бария и/или сульфата-иона способны продуцировать барит. В



Фиг. 8. Диаграммы устойчивости минералов Ba, Pb, Zn, Fe и Mn в воде при 25°C и 1 бар. а, б и г – Eh–pH диаграммы для минералов Ba, Pb, Zn и Fe (а) и Fe и Mn (б, г), в – $\lg a_{\Sigma S}$ –pH диаграмма для сульфидов Pb, Zn, Fe и Mn. Цифрами отмечены линии моновариантных равновесий, ограничивающие поля устойчивости барита (1), галенита (2), сфалерита (3), оксидов железа (4), кальцита (5), пирита (6), оксидов марганца (7), родохрозита и сидерита (8). На диаграмме (г) серым полем обозначено поле стабильности сульфидов Pb, Zn, Fe, магнетита и вюстита. Диаграммы построены для условий: активности растворенного бария – 10^{-4} , других металлов – 10^{-6} , общей активности растворенных соединений серы для диаграмм (а) – 10^{-10} , (б) – 10^{-6} , (г) – 10^{-4} , общей активности растворенных углекислоты и метана для диаграмм (а–в) – 10^{-6} , (г) – 10^{-4} . *Минералы:* PbS – галенит, ZnS – сфалерит, FeS – троилит, MnS – алабандин, MnO_2 – пиролюзит, Mn_2O_3 – биксбит, Mn_3O_4 – гаусманнит, $MnCO_3$ – родохрозит, Fe_2O_3 – гематит, Fe_3O_4 – магнетит, FeO – вюстит, $CaCO_3$ – кальцит, $MnCO_3$ – родохрозит, Fe_3CO_3 – сидерит, $BaSO_4$ – барит.

восстановительной же среде сульфат-ион неустойчив, поэтому барит разлагается, а барий и сера переходят в раствор. На Eh–pH диаграмме нижняя граница поля стабильности барита совпадает с линией равных концентраций в растворе сульфид- и сульфат-ионов (фиг. 8а). Галенит и

сфалерит, напротив, кристаллизуются в восстановительных условиях, а в окислительных обстановках из-за окисления серы эти минералы, как и другие сульфиды, неустойчивы. В присутствии умеренно кислых, нейтральных и щелочных растворов верхние границы стабильности галенита и

сфалерита проходят чуть выше линии равных концентраций сульфид- и сульфат-ионов. В результате вблизи границы перехода сульфат ↔ сульфид возможно сосуществование галенита, сфалерита и барита. В придонных частях морских бассейнов положение этой границы зависит от содержания растворенного в воде кислорода. Обычно она находится вблизи раздела вода–осадок или внутри неполностью консолидированного осадка в зоне раннего диагенеза. В анаэробных же водоемах сероводород может появляться в толще воды выше уровня дна. Но последний вариант несовместим с образованием рифовых построек.

В координатах Eh–pH поля стабильности галенита и сфалерита в присутствии раствора накладываются друг на друга в широком диапазоне условий. Поэтому галенит и сфалерит часто ассоциируют друг с другом в рудах многих полиметаллических месторождений, в том числе и Атасуйского района. Тем не менее совпадение полей стабильности этих минералов не полное. По сравнению со сфалеритом, граничная линия устойчивости галенита по оси pH смещена в сторону меньших, а по оси Eh – в сторону больших значений. Это и определяет возможность разделения свинца и цинка в гидротермальном процессе. Кроме того, образование галенита и сфалерита помимо Eh и pH контролируется также и концентрацией сульфидной серы в растворе. Произведение растворимости (ПР) сульфида свинца на три порядка меньше, чем сульфида цинка: соответственно 2.5×10^{-27} и 1.6×10^{-24} при $T = 25^\circ\text{C}$ (Лурье, 2012). Отсюда при прочих равных условиях образование галенита требует меньших концентраций серы, чем сфалерита. Галенит может кристаллизоваться при таких низких концентрациях серы, при которых цинк остается еще в растворе (фиг. 8в).

Этот момент принципиально важен для понимания генезиса барит-галенитовых руд месторождения Ушкатын-III. Почти полное отсутствие сфалерита в изученных рудах может быть обусловлено двумя причинами. Либо “материнские” гидротермы практически не содержали цинка. Либо концентрации сульфидной серы в области рудоотложения были такими низкими, что кристаллизация галенита при них была возможна, а сфалерита нет. Первый вариант не исключен, но представляется маловероятным. Барит-полиметаллические руды других месторождений Атасуйского района содержат как галенит, так и сфалерит. Нет серьезных оснований считать, что ушкатынские руды образуются за счет каких-либо особых гидротерм, специализирующихся именно на свинце. Кроме того, марганцевые руды и вмещающие их известняки самого месторождения Ушкатын-III характеризуются высокими содержаниями не только свинца (в среднем от 5 до 370 г/т), но и

цинка (в среднем от 39 до 2400 г/т), причем величина отношения Zn : Pb в рудах варьирует от 4 : 1 до 460 : 1, а в известняках составляет примерно 1 : 1 (Брусницын и др., 2021б). То есть цинк был в рудообразующей системе, но из-за низкой концентрации сероводорода в растворе отсутствовали условия для его накопления в области массового осаждения барита и галенита.

Поскольку согласно геологическим данным барит-галенитовые, железные и марганцевые руды генетически сопряжены, то необходимо кратко становится на условиях накопления не только Ba, Pb и Zn, но также Fe и Mn.

Железо может осаждаться из растворов как в окислительных условиях в форме оксидов Fe^{3+} (гематита, гётита), так и в восстановительных условиях в форме магнетита, сульфидов или сидерита (фиг. 8б, г). В присутствии серы в умеренно восстановительных обстановках термодинамически стабильным сульфидом является пирит. Однако эксперименты по синтезу сульфидов железа при температурах ниже 250°C показали, что прямому осаждению пирита из растворов препятствуют кинетические ограничения (Schoonen, Barnes, 1991; Schoonen, 2004). Вместо него кристаллизуются метастабильные моносulfиды железа (аморфный FeS, грейгит, макинавит, пирротин), которые затем в ходе серии фазовых трансформаций замещаются пиритом. Этот же механизм образования пирита подтверждается результатами изучения современных процессов низкотемпературного гидротермального минералобразования (Лебедев, Никитина, 1983). Поэтому, моделируя осаждение сульфидов железа из растворов, надо ориентироваться на условия образования не пирита, а моносulfида железа. В своих расчетах мы использовали термодинамические константы для троилита. Как хорошо видно на построенной диаграмме (см. фиг. 8в), по сравнению с сульфидами цинка и особенно свинца, образование троилита при любых pH требует намного более высоких концентраций сульфидной серы в растворе ($\text{ПР}_{\text{FeS}} = 5 \times 10^{-18}$ при $T = 25^\circ\text{C}$ (Лурье, 2012)). Если, как в случае с месторождением Ушкатын-III, обстановка в области формирования барит-свинцовых залежей не позволяла кристаллизоваться даже сфалериту, то тем более она была неблагоприятна для осаждения сульфидов железа. То есть, даже если, как мы полагаем, железо присутствовало в рудоносном растворе, оно не осаждалось на сульфидном барьере. Появление же пирита в изученных породах происходит, скорее всего, путем диагенетических реакций оксидов железа с сероводородом, который образуется при бактериальной сульфат-редукции. При этом как минимум часть исходных оксидов железа осаждалась при смешении гидротермальных растворов с содержащей свободный кислород морской водой.

Процессы замещения оксидов железа сульфидами хорошо изучены в современных осадках и воспроизведены в экспериментах (Schoonen, 2004; Richard, Morse, 2005; Posfai, Dunin-Borkowski, 2006).

Накопление марганца в современных водоемах происходит в окислительных условиях в виде оксидов и гидроксидов Mn^{3+}/Mn^{4+} . Кристаллизация карбоната марганца (родохрозита) требует повышенной концентрации углекислоты (фиг. 8г), что обычно реализуется на постседиментационных стадиях литогенеза при деструкции захороненного в осадках органического вещества (Konhauser, 2007; Кулешов, 2013). В окислительных условиях родохрозит может сосуществовать с гематитом, а в восстановительных — с сидеритом, сульфидами свинца, цинка, железа и магнетитом. Ассоциация родохрозита и зонального $Mn-Fe$ -карбоната с галенитом установлена в изученных рудах (см. фиг. 7). Образование же сульфида марганца (алабандина) требует высоких концентраций серы ($PR_{MnS} = 2.5 \times 10^{-13}$ при $T = 25^\circ C$ (Лурье, 2012)), которые в нашем случае не достигались.

В целом сопоставление построенных диаграмм с геологическими и геохимическими данными показывает, что если, как мы полагаем, исходные гидротермальные растворы несли в своем составе все рудные элементы (Ba, Pb, Zn, Fe и Mn), то они должны были быть кислыми и восстановленными, обладать низкими концентрациями серы. В противном случае растворы не способны переносить весь набор отмеченных элементов. В области разгрузки гидротерм должен был существовать градиент условий: барит и галенит осаждались на сульфат-сульфидном барьере внутри рифовых построек, а оксиды железа и марганца на окислительном барьере вне рифа.

Модель образования барит-галенитовых руд

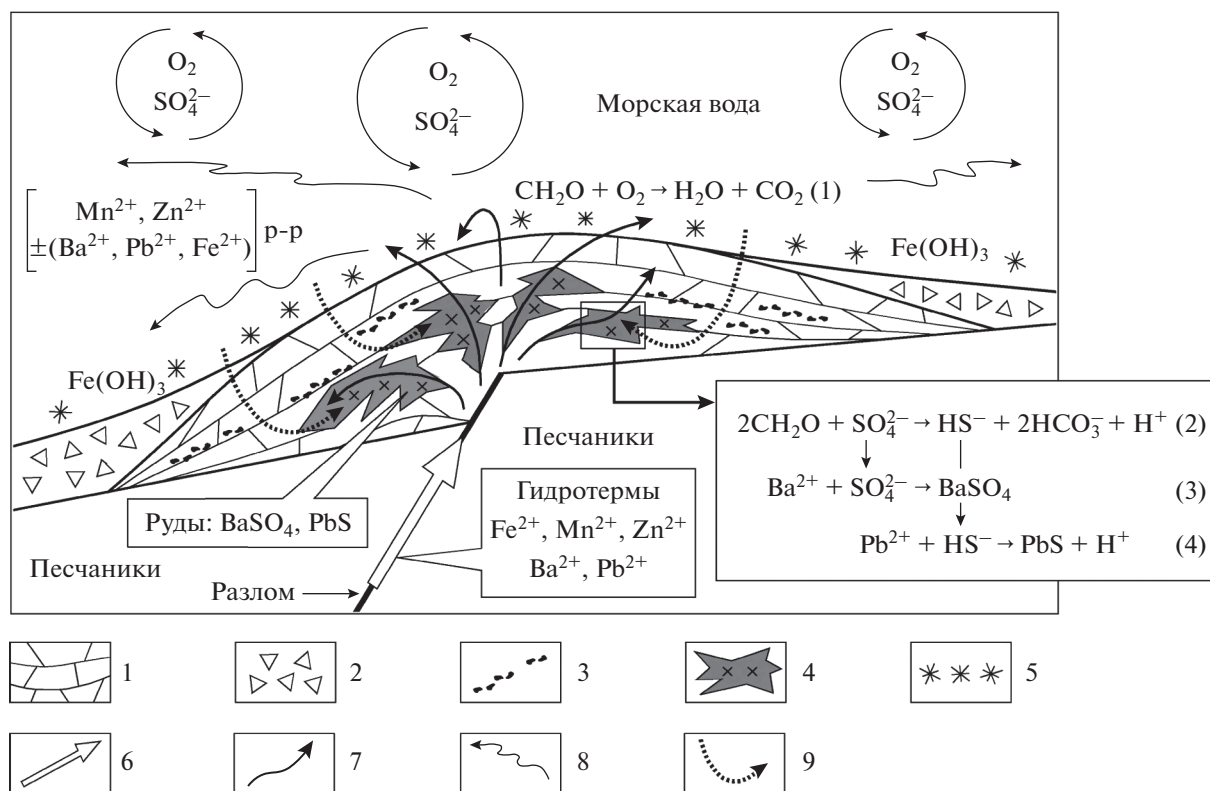
Механизмам формирования месторождений барита, свинца и цинка в осадочных комплексах и вопросам развития генерирующих такие рудные залежи гидротермальных систем посвящена огромная литература (см. обзоры: Кисляков, Щеточкин, 2000; Nanor, 2000; Robb, 2005; Hein et al., 2007; Wilkinson, 2014; Elswick, Maynard, 2014; Emsbo et al., 2016; Cansu, Ozturk, 2020). С учетом наработок многих других авторов и полученного оригинального фактического материала, модель генезиса барит-галенитовых руд месторождения Ушкатын-III представляется следующей.

Рудообразование происходило в прибрежной зоне морского бассейна, возникшего на месте эпиконтинентальной рифтовой системы. Ассоциация красноцветных обломочных отложений с карбонатными постройками берегового рифа

свидетельствует об аридном климате, небольшой глубине моря и насыщенности воды растворенным кислородом. Структура рифового комплекса несет явные следы периодической приливно-отливной и штормовой деятельности, в результате которой монолитность слаболитифицированных известковых рифовых построек местами нарушалась, а отдельные фрагменты карбонатных слоев немного смещались друг относительно друга. Интервалы между карбонатными микроблоками отчасти заполнялись обломочным материалом и органическим веществом. Тем не менее “интракластовый каркас” из известняковых обломков сохранял значительные объемы открытого порового и трещинного пространства, доступного как для морской воды, так и для гидротермальных растворов. Вместе с тем, окаймляющие рифы тонкодисперсные, содержащие глинистый цемент осадки быстро уплотнялись и становились водонепроницаемыми. Такое строение рифового комплекса предопределило локализацию гидротермального оруденения именно в известняках, а не в окружающих их обломочных породах.

Другим фактором, контролирующим оруденение, было распределение в осадках органического вещества (ОВ), при деструкции которого вырабатывался сероводород, необходимый для осаждения сульфидов. На границе с морской водой ОВ окислялось свободным кислородом. Но если эти процессы реализовывались не полностью (например, при подъеме уровня моря и ограниченности доступа кислорода в придонные области, или при увеличении скорости седиментации и т.п.), то часть ОВ оставалась захороненной в осадках и впоследствии в обстановке субанаэробного диагенеза (внутри рифа) участвовала в реакциях сульфат-редукции. Кроме того, ОВ привносилось во внутренние части рифовых построек вместе с обломочным материалом. В любом случае количество рассеянного в осадках ОВ было небольшим. Следовательно, объемы генерируемого при деструкции ОВ сероводорода также были незначительны, а его концентрация в поровых растворах хотя и могла локально изменяться, но в целом оставалась низкой. Низкой концентрации сероводорода способствовало также периодическое разбавление поровых растворов морской водой.

Развивающийся в подобной палеогеографической и палеодинамической обстановке гидротермальный процесс обладал своей спецификой (фиг. 9). Несущие Ba, Pb, Zn, Fe, Mn и другие элементы растворы поступали в морской бассейн по конседиментационному разлому, ограничивающему один из уступов рифтовой структуры. В приповерхностной зоне растворы проникали в развивающиеся над или вблизи разлома рифовые постройки, где распространялись по “дендритовидной” системе сообщающегося порового и трещинного пространства. Здесь, во внутренних ча-



Фиг. 9. Модель формирования барит-галенитового оруденения в карбонатной рифовой постройке. 1 – рифообразующие органогенно-водорослевые известняки, 2 – продукты разрушения рифовых построек: известковые алевролиты, песчаники, брекчии; 3 – органогенное вещество в составе обломочного материала внутри рифовой постройки; 4 – барит-галенитовая минерализация; 5 – тонкодисперсные оксиды железа на поверхности рифогенных отложений; 6 – исходные гидротермальные растворы, несущие Ba, Pb, Zn, Fe, Mn; 7 – частично истощенные, потерявшие основную массу Ba и Pb; 8 – рассеянные в морской воде, сильно истощенные растворы, потерявшие основную массу Ba, Pb и Fe; 9 – морская вода, просачивающаяся внутрь рифовой постройки, частично потерявшая кислород при окислении органического вещества в верхних горизонтах рифа. Цифрами в скобках отмечены реакции: 1 – аэробного окисления органического вещества, 2 – бактериальной сульфат-редукции, 3 – образования барита, 4 – образования галенита.

стях рифовых построек, происходило смешение гидротерм с морской и поровой водами и частичная разгрузка растворов. Отложение рудных минералов происходило в результате снижения температуры (при поступлении гидротерм в приповерхностные зоны), увеличения pH (за счет реакции раствора с карбонатными отложениями), увеличения Eh (за счет растворенного в морской воде кислорода), появления SO_4^{2-} (в составе морской воды) и H_2S/HS^- (вырабатываемого в поровых водах в процессе бактериальной сульфат-редукции). Барий и свинец осаждались сразу при появлении в растворах сульфат-иона и при очень низких концентрациях сероводорода и кислорода. Такие условия реализовывались внутри рифогенных отложений при ограниченном или периодически прекращающемся доступе морской воды. Однако эти же условия не являются геохимическим барьером для основной массы цинка, железа и марганца, которые преимущественно оставались в растворе и покидали область рудоотложения. Лишь

в некоторых участках создавались относительно высокие концентрации сероводорода, способствовавшие появлению сфалерита. Одновременно при деструкции ОВ повышалась концентрация углекислоты в поровом растворе, что приводило к локальному осаждению марганца и железа в составе родохрозита и марганцевого сидерита, а также образованию доломита.

Таким образом, рифовые отложения являлись своеобразным “геохимическим фильтром”, просачиваясь сквозь который гидротермальные растворы изменяли свой состав, теряя большую часть бария и свинца, но сохраняя цинк, железо, марганец и некоторые другие элементы. Часть железа переходила в осадок в виде оксидов и гидроксидов Fe^{3+} при достижении уже “истощенных” гидротерм внешних частей рифовых построек, непосредственно контактирующих с насыщенной свободным кислородом морской водой. Таким путем, по всей видимости, образуются скопления оксидов железа на поверхности известняков, разделяющих отдельные ритмы в пределах рифовых по-

строек. В дальнейшем седиментогенные оксиды железа могли частично замещаться пиритом и шамозитом. Повышенные содержания железа характерны также для обломочных пород, окаймляющих рифовые постройки. Другая часть железа, а также марганец и цинк в основном покидали рудоносный риф. Железо и марганец накапливались в окислительных условиях в геоморфологических ловушках на некотором удалении от берега (Брусницын и др., 2021б), а цинк рассеивался в окружающем пространстве, не образуя рудных скоплений.

Исходя из сказанного, разумно предполагать, что при отсутствии рифовых построек или на начальных стадиях их формирования, в зоне просачивания гидротерм на морское дно должны образовываться не содержащие галенит баритовые отложения. Появление же галенита было возможно лишь в зрелых рифовых постройках, во внутренних частях которых осуществлялась бактериальная сульфат-редукция, поставлявшая в поровые растворы сероводород.

При последующем перекрытии рифовых построек более молодыми отложениями осаждение бария и свинца должно было прекратиться, даже если гидротермальное поступление вещества все еще продолжалось. Это происходило в результате истощения захороненного в осадке ОВ и, как результат, прекращения процессов сульфат-редукции, а также сокращения открытого порового пространства в породах и, следовательно, доступа несущей сульфат морской воды.

Природа рудоносных гидротермальных систем

Главными дискуссионными вопросами в рассмотренной модели являются способы формирования гидротермальных растворов, источники переносимых ими металлов, механизмы поступления гидротерм в область рудоотложения. Проведенные нами исследования не дают прямых ответов на эти вопросы. Тем не менее мы считаем необходимым высказать некоторые соображения.

Предыдущие исследователи рассматривали месторождение Ушкатын-III и другие рудные объекты Жальминского грабена как результат эволюции долгоживущих гидротермальных систем, зарождавшихся в фундаменте рифтогенной структуры и парагенетически связанных с магматическими очагами, питавшими синхронный с осадконакоплением вулканизм (Рожнов, 1982; Варенцов и др., 1993). Не оспаривая принципиальную возможность такого сценария, тем не менее отметим, что по многим признакам месторождение Ушкатын-III сопоставимо с объектами так называемого ирландского типа (Irish-Type). К такому признакам относятся (Wilkinson, 2014):

локализация рудных залежей в бортах рифтогенной структуры; трансгрессивный тип мощного осадочного разреза с красноцветными континентальными отложениями в основании и морскими глинисто-кремнисто-карбонатными породами в верхней части; ограниченное развитие в районе магматических пород; приуроченность месторождений к осадкам узкого возрастного интервала; стратиформный характер залегания рудных тел; локализация руд в карбонатных породах; явно наложенный на вмещающие известняки характер оруденения; отсутствие окolorудных изменений окружающих пород; тяготение месторождений к зонам конседиментационных разломов; высокие содержания в рудах сульфидов; отрицательные значения $\delta^{34}\text{S}_{\text{сульфид}}$.

Месторождения ирландского типа в настоящее время выделяются как промежуточные по условиям и механизмам формирования между месторождениями SEDEX (Sedimentary exhalative) и MVT (Mississippi Valley-Type) типов (Wilkinson, Eyre, 2005; Wilkinson, 2014; Emsbo et al., 2016). Месторождения всех этих типов приурочены к осадочным толщам, но различаются по составу вмещающих пород, характеру локализации руд и способу их образования. Объекты SEDEX типа, как правило, представлены пластовыми залежами сульфидов в углеродистых сланцах; накопление руд и вмещающих пород происходит синхронно. Месторождения MVT – это скопления гнездовидно-прожилковых, брекчиевидных и реже массивных гидротермальных Pb–Zn-руд в известняках и доломитах; руды эпигенетические, временной интервал между формированием вмещающих пород и руд составляет десятки миллионов лет. Месторождения ирландского типа также приурочены к карбонатным породам, руды являются гидротермальными, наложенными на вмещающие породы, но геологический возраст карбонатных пачек и оруденения практически одинаков, растворы проникают в еще не полностью консолидированные отложения. По многим характеристикам месторождения ирландского типа ближе к объектам SEDEX типа, чем к месторождениям MVT (Wilkinson, 2014).

По современным представлениям, месторождения SEDEX и ирландского типов формируются преимущественно за счет растворов, циркулирующих в осадочных толщах, а вклад магматических процессов, если и проявлен, то сводится к подведению тепла, активизировавшего гидротермальную систему (McKibben, Hardie, 1997; Кисляков, Щеточкин, 2000; Robb, 2005; Холодов, 2006; Wilkinson, 2014; Emsbo et al., 2016). Предполагается, что предпосылки для развития рудогенеза закладывались еще на ранних этапах становления рифтовых систем, в период накопления красноцветных континентальных отложений.

Формирование красноцветных толщ происходит в аридных обстановках и нередко сопровождается образованием локальных бассейнов с повышенной соленостью воды, в том числе и эвапоритовых. Захоронение соленосных вод и/или отложений, смешение их с метеорными водами приводит к появлению в осадочных толщах хлоридных рассолов, способных выщелачивать из окружающих пород и переносить на значительные расстояния многие металлы. Металлоносность рассолов увеличивается по мере роста температуры. Важно также то, что не подвергшийся химическому выветриванию обломочный материал красноцветных отложений несет в себе большой запас рассеянных элементов: источниками Fe, Mn и Zn служат Fe–Mg-силикаты, а Ba и Pb – полевые шпаты. За счет выщелачивания этих и других элементов из минералов алевритов, песчаников и т.п. пород создается рудоносный потенциал гидротерм. Возможными современными аналогами подобных гидротермальных систем служат горизонты металлоносных рассолов в осадочных толщах рифтовой долины Солтон Си в Калифорнии (McKibben et al., 1988; McKibben, Hardie, 1997). Здесь, под воздействием глубинного теплового потока, на глубинах 1–3 км происходит преобразование насыщенных водой обломочных отложений, содержащих озерные эвапориты, в результате чего формируются Na–Ca–Cl рассолы, разогретые до температур порядка 130–360°C, обогащенные Fe, Mn, Pb, Zn, Cu и некоторыми другими элементами. При поступлении таких рассолов в верхние горизонты осадочного разреза происходит их частичная разгрузка с осаждением сульфидов и оксидов металлов. Другим примером развития современных гидротермальных процессов в красноцветных отложениях является Челекенская рудообразующая система в пределах Западно-Туркменской впадины (Лебедев, Никитина, 1983). От рифтогенной структуры Солтон Си она отличается по геодинамической позиции. Однако температуры, Na–Ca–Cl-состав, металлоносность (Pb, Zn, Fe, Cu, Cd, Sr, Tl) растворов, а также условия разгрузки гидротерм Челекенской системы принципиально сходны с теми, что установлены для района Солтон Си.

При дальнейшем растяжении рифта новообразованные тектонические нарушения вскрыли погребенные в красноцветных толщах горизонты рудоносных растворов и дали выход гидротермам на поверхность морского дна, где осуществлялась их разгрузка. Помимо перепада давления, подъему растворов способствовало также их дополнительное нагревание от зарождающихся в основании рифта магматических очагов. В итоге создавались серии конвективных гидротермальных ячеек, где разогретые гидротермы поднимались наверх, а на их место поступали новые порции растворов из соседних участков той же красноцветной тол-

щи. В гидротермальную систему вовлекалась также и проникающая в осадки морская вода. При этом ее доля должна закономерно возрастать по мере исчерпания захороненных в красноцветных растворов. Одновременно должна была снижаться и металлоносность гидротерм, так как 1) по сравнению с погребенными рассолами, соленость морской воды ниже; 2) время взаимодействия у морской воды с осадками меньше, чем у погребенных рассолов; 3) запас металлов в осадках постепенно истощается. Кроме того, постепенное остывание магматических очагов уменьшало температуру растворов и движущую силу гидротермального процесса.

Мы полагаем, что подобные воззрения вполне могут быть применимы и к месторождению Ушкатын-III и другим объектам Атасуевского района. Безусловно, в данном случае это не более чем рабочая гипотеза, нуждающаяся в дополнительном обосновании и проработке. Но сходство изученного месторождения по многим параметрам с эталонными объектами SEDEX и ирландского типов не может не обратить на себя внимание. В связи с этим важно отметить, что в районе месторождения Ушкатын-III, как и в пределах Жальминского грабена в целом, нет эвапоритов, с которыми гипотетически можно связать происхождение рудоносных рассолов. Однако соленосные отложения установлены в разновозрастных красноцветных породах соседней Чу-Сарысуйской депрессии, входящей вместе с Жальминской впадиной в единую рифтовую систему (Веймарн, Милановский, 1990; Кисляков, Щеточкин, 2000).

Вместе с тем, месторождение Ушкатын-III отличается от объектов ирландского типа по ряду признаков. На месторождениях ирландского типа обычно широко проявлена доломитизация вмещающих известняков, а руды специализированы на свинец и цинк, иногда дополнительно обогащены медью, кадмием, серебром и другими металлами, изредка содержат экономически значимые скопления барита (Wilkinson, 2014). В то же время на месторождении Ушкатын-III доломитизация развита крайне ограниченно, для руд типичны высокие содержания барита и очень низкие цинка, а барит-свинцовое оруденение здесь сопровождается крупными залежами гидротермально-осадочных руд железа и марганца. Все это дает основание выделить месторождение Ушкатын-III как особый подтип в ряду объектов ирландского типа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследований получены следующие выводы.

1) Барит-галенитовые руды месторождения Ушкатын-III образовались вблизи поверхности

морского дна в результате разгрузки гидротермальных растворов внутри не полностью литифицированной рифовой постройки — либо во внутренних зонах еще формирующегося рифа, либо на самых ранних этапах захоронения уже отмершего рифа.

2) Отложение рудного вещества происходило в области смещения гидротермальных растворов, несущих Ba, Pb, Zn, Fe, Mn и другие элементы, с заполняющими поровое и трещинное пространство внутри рифа придонными водами, в которых происходило бактериальное восстановление сульфат-иона морской воды до сероводорода. Образование барита осуществлялось при участии SO_4^{2-} морской воды, а галенита и других сульфидов — за счет $\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-$, генерирующегося в ходе бактериальной сульфат-редукции.

3) Гидротермальные растворы содержали и свинец, и цинк. Отсутствие цинка в барит-галенитовых рудах связано с низкими концентрациями сероводорода в области рудоотложения, при которых происходит образование сульфида свинца, но невозможно осаждение сульфида цинка.

4) Барит-галенитовые и железо-марганцевые руды месторождения являлись продуктами развития единой гидротермальной системы. Просачиваясь сквозь риф, гидротермы теряли большую часть Ba и Pb, которые осаждались в форме барита и галенита, но сохраняли в растворенном виде Zn, Fe и Mn. В дальнейшем Fe и Mn осаждались в оксидной форме: Fe — на поверхности рифа или на некотором удалении от него, а Mn — на значительном расстоянии. Цинк же рассеивался в окружающем пространстве, не образуя рудных скоплений.

5) Специфика месторождения Ушкатын-III, сочетающего в себе гидротермальные барит-галенитовые и гидротермально-осадочные железо-марганцевые руды, обусловлена существованием на ограниченной территории двух разных типов геохимических барьеров — сульфат-сероводородного и кислородного соответственно.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность председателю правления АО “Жайремский ГОК” (поселок Жайрем, Республика Казахстан) А.Ю. Бурковскому и геологам этого предприятия В.А. Волкову, О.А. Муратову, А.Н. Абдельмановой, Ж.Ж. Акимееву, К.А. Акшаловой, А.С. Бурханову, Р.Б. Иваковой, Г.К. Турлыновой за содействие в реализации полевых исследований. Исследования выполнены с использованием аналитических возможностей ресурсных центров Санкт-Петербургского государственного университета “Рентгенодифракционные методы исследования”, “Микроскопии и микроанализа” и лаборатории минералогии рудогенеза Института минералогии ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН (г. Миасс).

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке задания Института минералогии Южно-Уральского федерального научного центра минералогии и геоэкологии УрО РАН по теме “Минералого-геохимическая эволюция и металлогения гидротермальных, аутигенных и гипергенных рудообразующих систем”, № АААА-А19-119061790049-3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Брусницын А.И., Кулешов В.Н., Садыков С.А., Перова Е.Н., Верещагин О.С.* Изотопный состав ($\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$) и генезис марганценосных отложений месторождения Ушкатын-III, Центральный Казахстан // Литология и полезные ископаемые. 2000. № 6. С. 522–548.
- Брусницын А.И., Перова Е.Н., Верещагин О.С., Бритвин С.Н., Платонова Н.В., Шиловских В.В.* Минералогия железных и марганцевых руд месторождения Ушкатын-III, Центральный Казахстан // Записки РМО. 2021а. № 1. С. 1–29.
- Брусницын А.И., Перова Е.Н., Верещагин О.С., Ветрова М.Н.* Геохимические особенности и условия накопления марганценосных отложений комплексного (Fe–Mn и BaSO₄–Pb) месторождения Ушкатын-III, Центральный Казахстан // Геохимия. 2021б. № 7. С. 818–850.
- Бузмаков Е.И., Шибрик В.И.* Стратиграфия и литология фаменских и турнейских отложений Атасуйского рудного района // Советская геология. 1976. № 2. С. 61–79.
- Бузмаков Е.И., Шибрик В.И., Рожнов А.А., Середа В.Я., Радченко Н.М.* Стратиформные железо-марганцевые и полиметаллические месторождения Ушкатынского рудного поля (Центральный Казахстан) // Геология руд. месторождений. 1975. № 1. С. 32–46.
- Варенцов И.М., Веймарн А.Б., Рожнов А.А., Шибрик В.И., Соколова А.Л.* Геохимическая модель формирования марганцевых руд фаменского рифтогенного бассейна Казахстана (главные компоненты, редкие земли, рассеянные элементы) // Литология и полезные ископаемые. 1993. № 3. С. 56–79.
- Веймарн А.Б.* Железо-марганцевые месторождения фамена Центрального Казахстана // Геология и геохимия марганца. Отв. ред. И.М. Варенцов. М.: Наука, 1982. С. 122–127.
- Веймарн А.Б., Милановский Е.Е.* Фаменский рифтогенез на примере Казахстана и некоторых других регионов Евразии. Статья 1 // Бюллетень Московского общества испытателей природы. Отделение геологии. 1990. № 4. С. 34–47.
- Виноградов В.И.* Роль осадочного цикла в геохимии изотопов серы. М.: Наука, 1980. 192 с.
- Жайремский горно-обогатительный комбинат. Годовой отчет за 2015 год. Издательство АО ЖГОК, 2015. 103 с.
- Калинин В.В.* Метаморфизм в марганцевых и железо-марганцевых рудах месторождений Ушкатынской группы (Центральный Казахстан) // Геология и геохимия марганца. Отв. ред. И.М. Варенцов. М.: Наука, 1982. С. 122–127.

- Калинин В.В.* Комплексные железо-марганцевые и цинк-свинец-баритовые руды месторождений Ушкатынской группы (Центральный Казахстан) // Вулкано-осадочные и гидротермальные марганцевые месторождения. Отв. ред. И.В. Витовская. М.: Наука, 1985. С. 5–64.
- Калинин В.В., Рожнов А.А., Бузмаков Е.И., Середа В.Я., Шибрик В.И.* Вещественный состав руд и генетические особенности месторождений Ушкатынского рудного поля // Марганцевое рудообразование на территории СССР. Отв. ред. Д.Г. Сапожников. М.: Наука, 1984. С. 131–137.
- Каюпова М.М.* Минералогия железных и марганцевых руд Западного Атасу (Центральный Казахстан). Алма-Ата: Наука, 1974. 232 с.
- Кисляков Я.М., Щеточкин В.Н.* Гидрогенное рудообразование. М.: ЗАО “Геоинформмарк”, 2000. 611 с.
- Коробкин В.В., Буслов М.М.* Тектоника и геодинамика западной части Центрально-Азиатского складчатого пояса (палеозойды Казахстана) // Геология и геофизика. 2011. № 12. С. 2032–2055.
- Кривовичев В.Г.* Парагенезисы минералов и анализ минеральных равновесий в баритовых и барит-полиметаллических месторождениях // Минералы и парагенезисы минералов, горных пород и руд. Л.: Наука, 1979. С. 45–59.
- Крылов Н.Н.* Строматолиты рифея и фанерозоя СССР. М.: Наука, 1975. 243 с.
- Кулешов В.Н.* Эволюция изотопных углекислотно-водных систем в литогенезе. Сообщение 1. Седиментогенез и диагенез // Литология и полезные ископаемые. 2001. № 6. С. 610–630.
- Кулешов В.Н.* Марганцевые породы и руды: геохимия изотопов, генезис, эволюция рудогенеза. М.: Научный мир, 2013. 506 с.
- Лебедев Л.М., Никитина И.Б.* Челекенская рудообразующая система. М.: Наука, 1983. 240 с.
- Леин А.Ю.* Аутигенное карбонатообразование в океане // Литология и полезные ископаемые. 2004. № 1. С. 3–35.
- Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. М.: Книга по требованию, 2012. 440 с.
- Митряева Н.М.* Минералогия барито-цинково-свинцовых руд месторождений Атасуйского района. Алма-Ата: Наука, 1979. 219 с.
- Рожнов А.А.* О геолого-генетических особенностях марганцевого оруденения западной части Джайльминской мульды и месте марганцевого оруденения в ряду проявлений железа и полиметаллов района // Марганцевые месторождения СССР. Отв. ред. Д.Г. Сапожников. М.: Наука, 1967. 311–324.
- Рожнов А.А., Бузмаков Е.И., Манухин Н.К., Шибрик В.И.* О зональности отложений железных и марганцевых руд Атасуйских месторождений (Центральный Казахстан) // Геология руд. месторождений. 1976. № 3. С. 23–32.
- Рожнов А.А.* Сравнительная характеристика марганцевых месторождений Атасуйского и Никопольско-чаиртурского типов // Геология и геохимия марганца. Отв. ред. И.М. Варенцов. М.: Наука, 1982. 116–121.
- Скрипченко Н.С.* Прогнозирование месторождений цветных металлов в осадочных породах. М.: Недра, 1989. 207 с.
- Справочное пособие по стратиформным месторождениям. Под ред. Л.Ф. Наркелюна, А.И. Трубачева. М.: Недра, 1990. 391 с.
- Холодов В.Н.* Геохимия осадочного процесса. М.: ГЕОС, 2006. 608 с.
- Щерба Г.Н.* Некоторые особенности изучения месторождений атасуйского типа // Известия АН КазССР. Сер. геол. 1964. № 5. С. 15–33.
- Щерба Г.Н.* Месторождения атасуйского типа // Геология руд. месторождений. 1967. № 5. С. 106–114.
- Atlas of Mineral deposit models of the Republic of Kazakhstan / Eds. Daukeev S.Zh., Uzhkenov B.S., Bespaev Kh.A., Miroshnichenko L.A., Mazurov A.K., Sayduakasov M.A. Almaty: Printing House “Center for geoinformation of the MF RK”. 2004. 141 p.
- Bethke C.M.* Geochemical Reaction Modeling // New York, Oxford University Press Inc. 1996. 397 P.
- Canfield D.E.* Biogeochemistry of Sulfur Isotopes // Rev. Mineral. Geochem. 2001. V. 43. P. 607–636 p.
- Cansu Z., Ozturk H.* Formation and genesis of Paleozoic sediment-hosted barite deposits in Turkey // Ore Geol. Rev. 2020. V. 125. 103700. 1–16 p.
- Claypool G.E., Holser W.T., Kaplan I.R., Sakai H., Zak I.* The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretation // Chem. Geol. 1980. V. 28. P. 199–260.
- Elswick E.R., Maynard J.B.* Banded barite deposits: environments of deposition, styles of mineralization, and tectonic settings // Treatise on geochemistry. Amsterdam: Elsevier, 2014. V. 13. P. 629–655.
- Emsbo P., Seal, R.R., Breit, G.N., Diehl, S.F., Shah, A.K.* Sedimentary exhalative (sedex) zinc-lead-silver deposit model // U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report. 2016. 2010–5070–N. 57 p.
- Fry B., Brand W., Mersch F. J., Tholke K. & Garritt R.* Automated analysis system for coupled d¹³C and d¹⁵N measurement // Analytical Chemistry. 1992. V. 64. P. 288–291.
- Giesemann A., Jager H. J., Norman A. L., Krouse H. P., Brand W. A.* Online sulfur-isotope determination using an elemental analyzer coupled to a mass spectrometer // Analytical Chemistry. 1994. V. 66. P. 2816–2819.
- Grassineau N.V., Mathey D., Lowry D.* Sulfur isotope analysis of sulfide and sulfate minerals by continuous flow-isotope ratio mass spectrometry // Analytical Chemistry. 2001. V. 73. P. 220–225.
- Griffith E.M., Paytan A.* Barite in the ocean – occurrence, geochemistry and palaeoceanographic applications // Sedimentology. 2012. Vol. 59. P. 1817–1835.
- Hanor J.S.* Barite-celestine Geochemistry and Environments of Formation // Rev. Mineral. Geochem. 2000. V. 40. P. 193–275.
- Hein J.R., Zierenberg R.A., Maynard J.B., Hannington M.D.* Barite-forming environment along a rifted continental margin, Southern California Borderland // Deep-Sea Reserch II. 2007. V. 54. P. 1327–1349.
- Hoefs J.* Stable isotope geochemistry. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2018. 437 p.
- Johnson C.A., Kelley K.D., Leach D.* Sulfur and oxygen isotopes in barite deposits of the Western Brooks Range, Alaska, and implications for the origin of the Red Dog massive sulfide deposits // Econ. Geol. 2004. V. 99. P. 63–86.

- Johnson C.A., Emsbo P., Poolw F.G., Rye P.R.* Sulfur- and oxygen-isotopes in sediment-hosted stratiform barite deposits // *Geochim Cosmochim Acta*. 2009. V. 73. P. 133–147.
- Konhauser K.* Introduction to geomicrobiology. Carlton, Australia: Blackwell Publishing, 2007. 425 p.
- McKibben M., Andes J.P., Williams A.E.* Active ore formation at a brine interface in metamorphosed deltaic lacustrine sediments: the Solton Sea geothermal system, California // *Econ. Geol.* 1988. V. 83. P. 511–523.
- McKibben M., Hardie L.A.* Ore forming brines in active continental rifts // *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*. New York: John Wiley and Sons Inc., 1997. P. 877–936 p.
- Posfai M., Dunin-Borkowski R.E.* Sulfides in biosystems // *Rev. Mineral. Geochem.* 2006. V. 61. P. 679–714.
- Richard D., Morse J.W.* Active volcanic sulfide (AVS) // *Marine Chemistry*. 2005. V. 97. P. 141–197.
- Robb L.* Introduction to ore-forming processes. Malden; Oxford; Carlton: Blackwell Publishing. 2005. 373 p.
- Schoonen M.A.A.* Mechanisms of sedimentary pyrite formation // *Geological Society of America. Special Paper*. 2004. V. 379. P. 117–134.
- Schoonen M.A.A., Barnes H.L.* Reactions forming pyrite and marcasite from solution: III. Hydrothermal processes // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1991. V. 55. P. 3491–3504.
- Seal R.R.* Sulfur isotope geochemistry of sulfide minerals // *Rev. Mineral. Geochem.* 2006. V. 61. P. 633–677.
- Werner R. A., Brand W. A.* Referencing strategies and techniques in stable isotope ratio analysis // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2001. V. 15. P. 501–519.
- Wilkinson J.J.* Sediment-hosted zinc-lead mineralization: processes and perspectives // *Treatise on geochemistry*. Amsterdam: Elsevier. 2014. V. 13. P. 219–250.
- Wilkinson J.J., Eyre S.L.* Ore-forming processes in Irish-Type carbonate-hosted Zn-Pb deposits: evidence from mineralogy, chemistry, and isotopic composition of sulfides at the Lishen mine // *Econ. Geol.* 2005. V. 100. P. 63–86.