

## МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ МИНЕРАЛОВ

НЕОТОКИТ ИЗ МАРГАНЦЕВЫХ РУД МЕСТОРОЖДЕНИЯ УШКАТЫН-III,  
ЦЕНТРАЛЬНЫЙ КАЗАХСТАН© 2023 г. Д. чл. А. И. Брусницын<sup>1</sup>, \*, Г. С. Егоров<sup>1</sup><sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, кафедра минералогии,  
перулок Декабристов, 16, Санкт-Петербург, 199115 Россия

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

Поступила в редакцию 10.05.2023 г.

После доработки 17.05.2023 г.

Принята к публикации 14.06.2023 г.

Неонокит – рентгеноаморфный водосодержащий силикат марганца – является характерным минералом слабометаморфизованных осадочных руд марганца месторождения Ушкатын-III в Центральном Казахстане. Он встречается как в основной массе руд, где ассоциирует с гаусманнитом, тефроитом, кариопилитом, фриделитом, пеннантитом, родохрозитом, кутнагоритом и некоторыми другими минералами, так и в составе секущих руды прожилков. В последнем случае выделения однородного неонокита достигают нескольких кубических сантиметров. Изучение таких крупных выделений неонокита позволили охарактеризовать современными аналитическими методами оптические, механические, термические свойства, ИК спектры и химический состав неонокита. Предполагается, что марганец в составе неонокита присутствует преимущественно (или даже полностью) в двухвалентной форме. Стехиометрия минерала с учетом результатов химического и термического анализов, а также данных ИК-спектроскопии соответствует идеальной формуле  $Mn_7(Si_8O_{20})(OH)_6 \cdot nH_2O$ . Эта формула корректно отражает соотношения в неоноките кремния и марганца, наличие в минерале пакетов слоистой структуры и как минимум двух разных форм нахождения водорода: в виде (ОН)-групп и молекул  $H_2O$ . Приведенную формулу целесообразно принять как идеализированную для неонокита. Образование неонокита происходит при низких температурах в восстановительной обстановке. Такие условия реализуются либо при захоронении металлоносных отложений, содержавших в своем составе  $Mn-Si-H_2O$  вещество (гель?), либо позднее при гидротермальном изменении уже сформированных марганцевых руд.

*Ключевые слова:* неонокит, минералы марганцевых руд, осадочные месторождения марганца, месторождение Ушкатын-III

DOI: 10.31857/S0869605523040020, EDN: YYICFG

## ВВЕДЕНИЕ

*Неонокит* – рентгеноаморфный водосодержащий силикат марганца. В настоящее время он признается как минеральный вид, но нередко также рассматривается как гидратированное  $Mn-Si$  стекло или, иначе, как  $Mn-Si-H_2O$  минералоид. Впервые неонокит отмечен Н. Норденшельдом на руднике Эрик-Эрст в Швеции (Nordenskiöld, 1849). Позднее для обозначения стекловидного  $Mn-Si$  вещества использовались также термины *пенвитит*, *стратопеит*, *виттингит*, *стуртит* и некоторые другие. Однако сопоставление физических характеристик и химического состава всех разновидностей “ $Mn-Si$  стекла” показало их большое сходство. На основании этого за ним со-

хранено первоначальное название — *неотокит*, а все другие варианты упразднены (Clark et al., 1978; Минералы, 1992; Strunz, Nickel, 2001).

Изучение неотокита методом просвечивающей электронной микроскопии показало наличие в нем разориентированных фрагментов слоистой структуры (Eggleton et al., 1983). По этим данным, строение неотокита на атомарном уровне представляет собой неплотную упаковку шарообразных обособлений (сфер) диаметром 50–100 Å, оболочка которых сформирована чередующимися слоями SiO<sub>4</sub>-тетраэдров и MnO<sub>6</sub>-октаэдров, а внутреннее пространство, по-видимому, заполнено гидратированным аморфным веществом или просто полое. Сферы соединяются в физически изотропное вещество с пористостью порядка 10 об. %. Присутствие в неотоките фрагментов слоистой структуры подтверждается также и методом ИК-спектроскопии (Wheland, Goldich, 1961; Clark et al., 1978; Минералы, 1992; Povondra, 1996; Брусницын, 2000; Chukanov, 2014). Поэтому иногда неотокит относят к слоистым силикатам структурного типа 1 : 1 (типа каолинита) (Strunz, Nickel, 2001).

Неотокит в целом не редкий минерал. В качестве второстепенного или акцессорного компонента он встречается в породах разного состава и генезиса, но подавляющая часть его находок связана с марганценосными залежами. Здесь неотокит образуется либо как продукт диагенетической коагуляции Mn–Si–H<sub>2</sub>O геля, либо как поздняя гидротермальная фаза, либо (что редко и не всегда достоверно) как гипергенный минерал зоны окисления (Алексиев, 1960; Clark et al., 1978; Андрущенко и др., 1985; Рой, 1986; Минералы, 1992; Povondra, 1996; Брусницын, 2000, 2013; Брусницын, Чуканов, 2001; Брусницын и др., 2018). Во всех случаях аморфное состояние неотокита и появление у него лишь фрагментов слоистой кристаллической структуры объясняется несообразностью крупных MnO<sub>6</sub>-октаэдров и мелких SiO<sub>4</sub>-тетраэдров, которое не удается скомпенсировать в ситуации, когда минералообразование происходит при низких температурах, с большой скоростью и при высоком пересыщении материнского раствора.

Несмотря на частое упоминание неотокита в составе марганцевых пород, публикации, посвященные непосредственно ему, единичны. Во многом это связано с тем, что неотокит, как правило, представлен мелкими стекловатыми обособлениями, неравномерно рассеянными среди минералов основной массы пород или же слагающими тонкие прожилки. Изучать такие агрегаты трудно, а получаемая информация обычно отрывочна и не всегда корректна. Поэтому редкие находки крупных выделений неотокита заслуживают особого внимания. Такие скопления неотокита обнаружены нами в марганцевых рудах месторождения Ушкатын-III в Центральном Казахстане. Неотокит (под названием пенвитит) здесь отмечался уже первыми исследователями как один из распространенных минералов, местами как “основная составная часть руд” (Каюпова, 1974). Результаты наших работ в целом подтверждают эти данные. Более того, в 2018 г. нами были найдены образцы с жилами однородного неотокита размером до нескольких сантиметров в длину и до 1 см по мощности. Этот материал дал возможность уточнить современными аналитическими методами физические характеристики и химический состав неотокита. Кроме того, изучение неотокитсодержащих ассоциаций минералов позволило оценить некоторые условия образования марганцевых руд.

#### КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Месторождение Ушкатын-III находится в 300 км юго-западнее г. Караганда, в 15 км к северо-востоку от поселка Жайрем. Оно было открыто в 1962 г., а разрабатывается с 1982 г. Месторождение комплексное — здесь в различных частях пачки карбонатных пород присутствуют гидротермальные барит-свинцовые руды и слабометаморфизо-

ванные гидротермально-осадочные руды марганца и железа (Каюпова, 1974; Бузмаков и др., 1975; Рожнов, 1982; Калинин, 1985; Брусницын и др., 2021б).

Месторождение приурочено к палеорифтогенной структуре, выполненной терригенно-кремнисто-карбонатными осадочными породами верхнего девона – нижнего карбона. На участке месторождения с севера-востока на юго-запад происходит смена красноцветных песчаников и алевролитов, рифовыми органогенно-водорослевыми известняками и продуктами их разрушения (известковыми алевролитами, песчаниками и седиментогенными брекчиями) и далее слоистыми органогенно-детритовыми известняками. В рифовых известняках локализовано гнездовидно-сетчатое и прожилково-вкрапленное барит-свинцовое (барит-галенитовое) оруденение, явно наложенное на вмещающие известняки. Органогенно-детритовые же известняки содержат серию пластов (в различных разрезах пачки от 5 до 14) железных и марганцевых руд, сингенетичных с вмещающими их карбонатными отложениями.

Железные и марганцевые руды представляют собой мелкозернистые породы линзовидно-полосчатой и слоистой текстур. Железные руды сформированы гематитом, кальцитом и кварцем и небольшими количествами альбита, мусковита, барита, апатита, тилазита, пирита и галенита. Марганцевые руды по набору главных минералов делятся на два типа (названия даны по рудным минералам, представляющим интерес как источник марганца): гаусманнитовые и браунитовые (Каюпова, 1974; Брусницын и др., 2021а). Главными минералами гаусманнитовых руд являются гаусманнит, родохрозит, кальцит, тефроит, марганцевые члены группы гумита (сонолит и аллеганит) и фриделит, второстепенными – гематит, якобит, кариопилит, клинохлор и пеннантит. Браунитовые руды сложены преимущественно браунитом и кальцитом, местами с кварцем и альбитом, а к типичным второстепенным минералам относятся гематит, кутногорит, родохрозит, парсеттенсит, каюповаит, фриделит, пеннантит, родонит, манганаксинит и калиевый полевой шпат.

Минеральный состав руд сформировался в ходе низкоградного метаморфизма ( $T = 250 \pm 50$  °С,  $P = 2 \pm 1$  кбар) металлоносных отложений, сложенных оксидами железа и марганца, карбонатным материалом “фоновых” осадков, с примесью кремнистого, алюмосиликатного и органического вещества. Различия в минеральном составе марганцевых руд определяются неодинаковым содержанием в исходных осадках реакционноспособного органического вещества (ОВ). Браунитовые руды образуются в окислительных условиях за счет отложений, практически лишенных ОВ, а гаусманнитовые (с тефроитом и родохрозитом) – в восстановительной субанаэробной обстановке, создаваемой за счет микробной деструкции захороненного в осадках ОВ (Брусницын и др. 2020, 2021а).

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

*Материалы для исследований.* Образцы для работы были отобраны авторами в 2018 г. Опробование производилось в юго-западной части карьера Ушкатын-III, максимально полно вскрывающей пачку железо- и марганценосных отложений. Всего изучено более 100 образцов руд, в том числе около 10 образцов, содержащих неотоки. Методами оптической и электронной микроскопии исследованы все образцы. Детально, с использованием всех аналитических методов, изучен неотоки из крупной жилы, секущей гаусманнитовые руды (обр. Уш318-113).

*Минералогическое изучение образцов.* Использован комплекс традиционных методов исследования вещества: оптическая микроскопия в проходящем и отраженном свете, рентгенофазовый анализ, электронная микроскопия, сопряженная с энергодисперсионным рентгеноспектральным анализом, термические (ДСК и ТГ) анализы и ИК-спектроскопия.

Первичная диагностика минералов проведена на кафедре минералогии СПбГУ с использованием оптического микроскопа Leica DM2500P. Изучение аншлифов методом электронной микроскопии осуществлено в двух ресурсных центрах (РЦ) СПбГУ: “Микроскопии и микроанализа” и “Геомодель”. В РЦ “Микроскопии и микроанализа” на растровом электронном микроскопе (РЭМ) HITACHI TM 3000, оснащенный приставкой для энерго-дисперсионного микроанализа OXFORD проведена диагностика минералов и осуществлено фотографирование аншлифов. В РЦ “Геомодель” проведен количественный химический анализ минералов. Анализы выполнены на РЭМ Hitachi S-3400N, оборудованном приставкой для энерго-дисперсионного анализа (Oxford Instruments AzTec Energy X-Max 20). ЭД-спектры получены при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе зонда 2 нА, время экспозиции 60 с. В качестве стандартов использованы природные и синтетические соединения. Аналитики А.И. Брусницын, Г.С. Егоров, Н.С. Власенко, В.В. Шиловских.

Рентгенофазовые анализы, терморентгенография, термический анализ и ИК-спектроскопия образцов выполнены в РЦ СПбГУ “Рентгенодифракционные методы исследования”. Порошковые дифрактограммы получены на рентгеновском дифрактометре Rigaku Mini Flex II с  $\text{CuK}\alpha$ -излучением. Съемка образцов проводилась в интервале углов  $2\theta$  от  $5^\circ$  до  $60^\circ$  при скорости  $2\theta/\text{мин}$ . Аналитик Г.С. Егоров. Терморентгенография выполнена с помощью высокотемпературной камеры Rigaku “SHT-1500” с резистивным нагревателем. Нагревание проходило в воздушной среде до температуры  $900^\circ\text{C}$ , до температуры  $500^\circ\text{C}$  шаг нагревания составлял  $100^\circ\text{C}$ , при более высоких –  $20^\circ\text{C}$ . Регистрация фаз проходила с помощью встроенного дифрактометра с Со-анодом. Аналитик М.Г. Кржижановская.

Изучение поведения образца при нагревании (дифференциальная сканирующая calorиметрия и термогравиметрический анализ) выполнено с помощью прибора Netzsch “STA 449 F3” в платиновом тигле. Съемка образцов проведена в диапазоне  $30\text{--}1200^\circ\text{C}$  в атмосфере при скорости нагрева  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Аналитики Г.С. Егоров, О.Г. Бубнова.

ИК-спектроскопическое исследование проведено на спектрофотометре Bruker “Vertex 70”. Пробоподготовка состояла в создании таблеток – смеси порошка KBr (200 мг) и неотокиита (2 мг). Условия съемки: спектры пропускания, 64 скан/с, разрешение  $2\text{ см}^{-1}$ . Обработка данных проводилась в программе Opus. Аналитики Г.С. Егоров, О.Г. Бубнова.

## ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

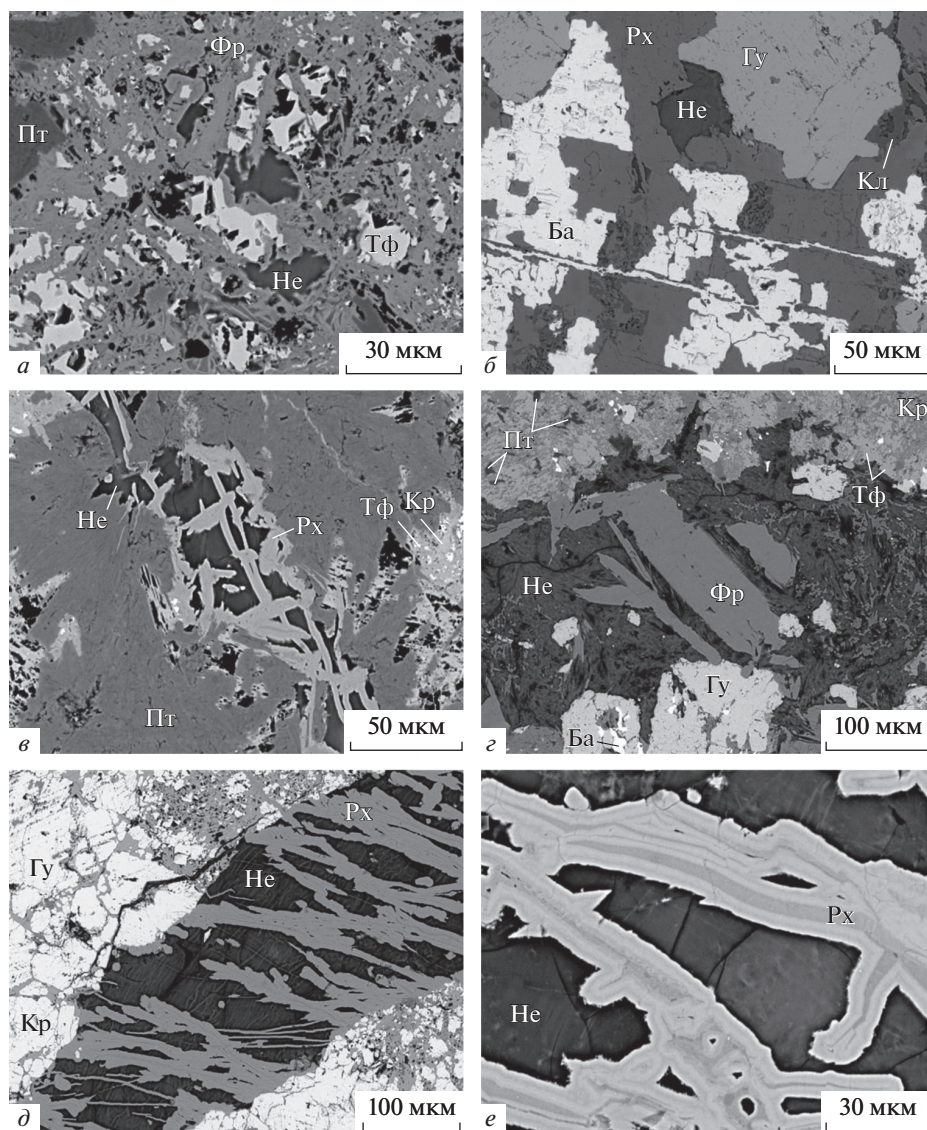
*Ассоциация и морфология выделений неотокиита.* На месторождении Ушкатын-III неотокиит встречается исключительно в гаусманнитовых рудах и не был установлен в ассоциации с браунитом. В типичных (преобладающих на месторождении) разновидностях гаусманнитовых руд неотокиит является относительно редким минералом, содержание которого, как правило, не превышает 1–3 об. %. В основной массе таких руд неотокиит образует неправильные по очертаниям изометричные обособления, заполняющие пространство между зернами родохрозита, кальцита, гаусманнита, пеннантита, карнопилита, тефроита и некоторых других минералов (рис. 1, а и б). Судя по структурам минеральных агрегатов, неотокиит здесь образуется одним из последних, либо цементируя существующие на тот момент поры, либо отчасти замещая более ранние силикаты, развиваясь преимущественно по границам их зерен. Помимо основной массы руд, неотокиит присутствует и в составе поздних прожилков, размеры которых чаще всего не превышают 0.3 мм по толщине и 3 см по протяженности. Местами по неотокииту (как из основной массы пород, так и из прожилков) развиваются пластинки фриделита и причудливые капиллярные дендриты родохрозита. Замещение неотокиита особенно четко проявлено в поздних прожилках (рис. 1, в–е).

Помимо рассмотренных выше, на месторождении Ушкатын-III установлена относительно редкая разновидность гаусманнитовых руд, в которых содержание неотокита достигает уровня главных породообразующих минералов, составляя до 20 об. %. Она представляет собой скрытокристаллическую породу темно-коричневого цвета с неравномерно-пятнистой, неясно-полосчатой, иногда прожилково-сетчатой текстурой (рис. 2). Основная масса сложена гаусманнитом, неотокиком, кариопилитом, тефроитом, родохрозитом и кутногоритом; второстепенными и акцессорными минералами являются гематит, яacobсит, рутил, церианит-(Ce), пеннантит, тальк, кальцит, барит и саркинит. Таким образом, минеральный состав данных руд в целом соответствует типичным гаусманнитовым рудам месторождения, но с добавлением неотокита. Обогащенные неотокиком руды обладают неоднородными структурами со сложными и неоднозначно интерпретируемыми пространственно-возрастными взаимоотношениями между минералами. Местами строение минеральных агрегатов можно рассматривать как результат замещения более раннего неотокита марганцевым серпентином – кариопилитом (рис. 3, *a* и *b*). Но, в смежных участках подобные соотношения хоть и не исключены, но вовсе не очевидны. Особенно сложная картина наблюдается там, где руда сложена тремя и более минералами (рис. 3, *в–e*). Неотокиит здесь может быть, как реликтовой фазой, по которой развивается кариопилит, так и, наоборот, самой поздней, замещающей более ранний кариопилит. В этом случае тонко-сетчатые выделения кариопилита в неотокиите следует считать реликтами исходной спутано-чешуйчатой массы марганцевого серпентина в новообразованной стекловатой фазе. Кроме того, в этих же рудах развивается сеть поздних прожилков, которые часто практически нацело сложены неотокиитом, а в качестве второстепенных минералов содержат родохрозит, барит и саркинит. Именно здесь встречены прожилки максимальных размеров, на материале которых получены основные характеристики ушкатынского неотокита.

*Физические свойства.* В образцах неотокита узнается по характерному стекловатому облику. Цвет минерала варьирует от насыщенного красновато-коричневого до светло-желтого, на воздухе окраска постепенно темнеет и переходит в черную, что свидетельствует об окислении марганца. В неокисленных образцах неотокиит просвечивает, в тонких сколах прозрачен, блеск жирный. Минерал мягкий, хрупкий, излом раковистый. В проходящем свете неотокиит светло-желтый, иногда наблюдается неравномерно-облачное распределение оттенков окраски. Неотокиит чаще всего оптически изотропный, но местами проявлено очень слабое двупреломление, показатель преломления варьирует от 1.425 в темно-коричневых участках до 1.488 в светло-коричневых. В шлифах практически всегда хорошо заметны многочисленные трещины синерезиса.

*Результаты термического анализа.* Предыдущие исследователи отмечали на кривой ДТА неотокита (пеннитита) два термических эффекта – эндотермический с пиком на 150 °С и экзотермический с пиком на 800 °С (Каюпова, 1974). Наши исследования уточнили эти данные.

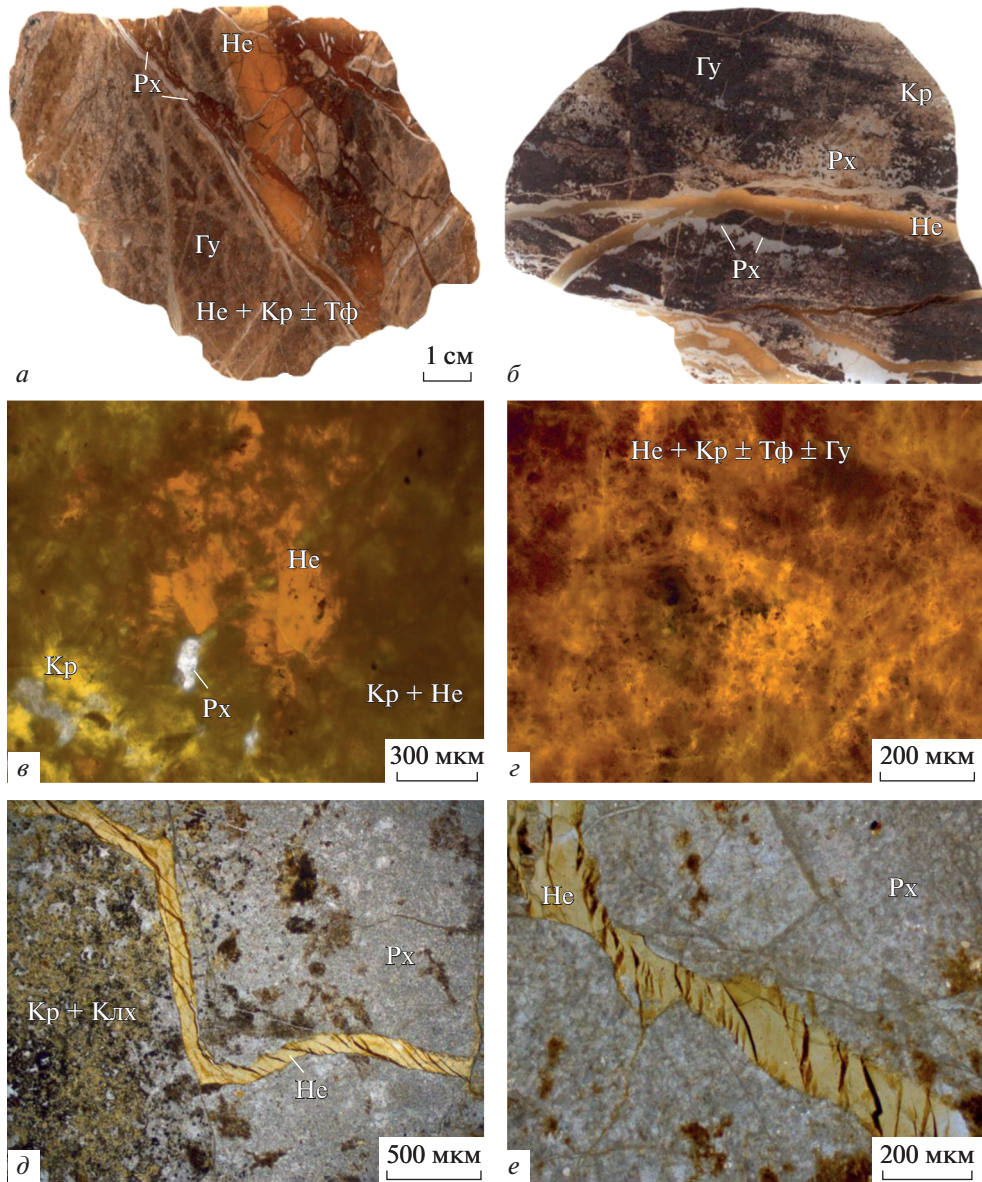
Для кривой ДСК изученного неотокита (рис. 4) характерен, прежде всего, интенсивный и широкий эндотермический пик с  $T_{\max} = 130$  °С, свидетельствующий о наличии в минерале слабосвязанных молекул кристаллизационной воды, а также два узких пика, обусловленные фазовыми трансформациями вещества: экзотермический с  $T_{\max} = 791$  °С и эндотермический с  $T_{\max} = 1098$  °С. Первый из них связан с образованием браунита, а второй, по-видимому, родонита или близкого к нему силиката (Минералы, 1992). Появление браунита подтверждено методом терморентгенографии. Характерные для этого минерала диагностические рефлексы  $d(\text{Å})/I$ : 3.49/15, 2.70/100, 2.35/20, 2.15/15, 1.66/30 и 1.42/15 проявляются на дифрактограмме прогретого неотокита начиная с температуры 740 °С и очень четко идентифицируются при температурах 800 °С и выше. На кривой ТГ неотокита фиксируется скачкообразная потеря массы при  $T_{\max} = 130$  °С (–4%) и  $T_{\max} = 1098$  °С (–1%), а кроме того, в интервале  $T = 200–600$  °С наблюдается постепенная потеря массы (–5.5%), отражающая удаление молекуляр-



**Рис. 1.** Морфология выделений неотокита в типичных разновидностях гаусманнитовых руд.

Фотографии аншлифов в отраженных электронах. Представлены разновидности гаусманнитовых руд с низкими содержаниями неотокита: *a* и *б* – минералы основной массы породы, неправильные по форме обособления неотокита в тефроит-фриделитовом (*a*) и гаусманнит-родохрозитовом (*б*) агрегатах; *в–е* – минералы поздних прожилков: *в* – нитевидные выделения родохрозита в неотокитовом прожилке, секущем скопления пеннантита; *г* – пластинчатые кристаллы фриделита в неотокитовом прожилке, развивающемся в основной массе породы, сложенной пеннантитом, кариопилитом, тефроитом и гаусманнитом; *д* и *е* – дендритовидные капиллярные выделения родохрозита в неотокитовом прожилке, секущим кариопилит-гаусманнитовую массу: *д* – общий вид, *е* – деталь. Градации серого цвета родохрозита отражают вариации содержания в минерале марганца и кальция (более светлые зоны содержат больше марганца, чем более темные). *Минералы*: Гу – гаусманнит, Тф – тефроит, Кр – кариопилит, Фр – фриделит, Пт – пеннантит, Не – неотокит, Кл – кальцит, Рх – родохрозит, Ба – барит.

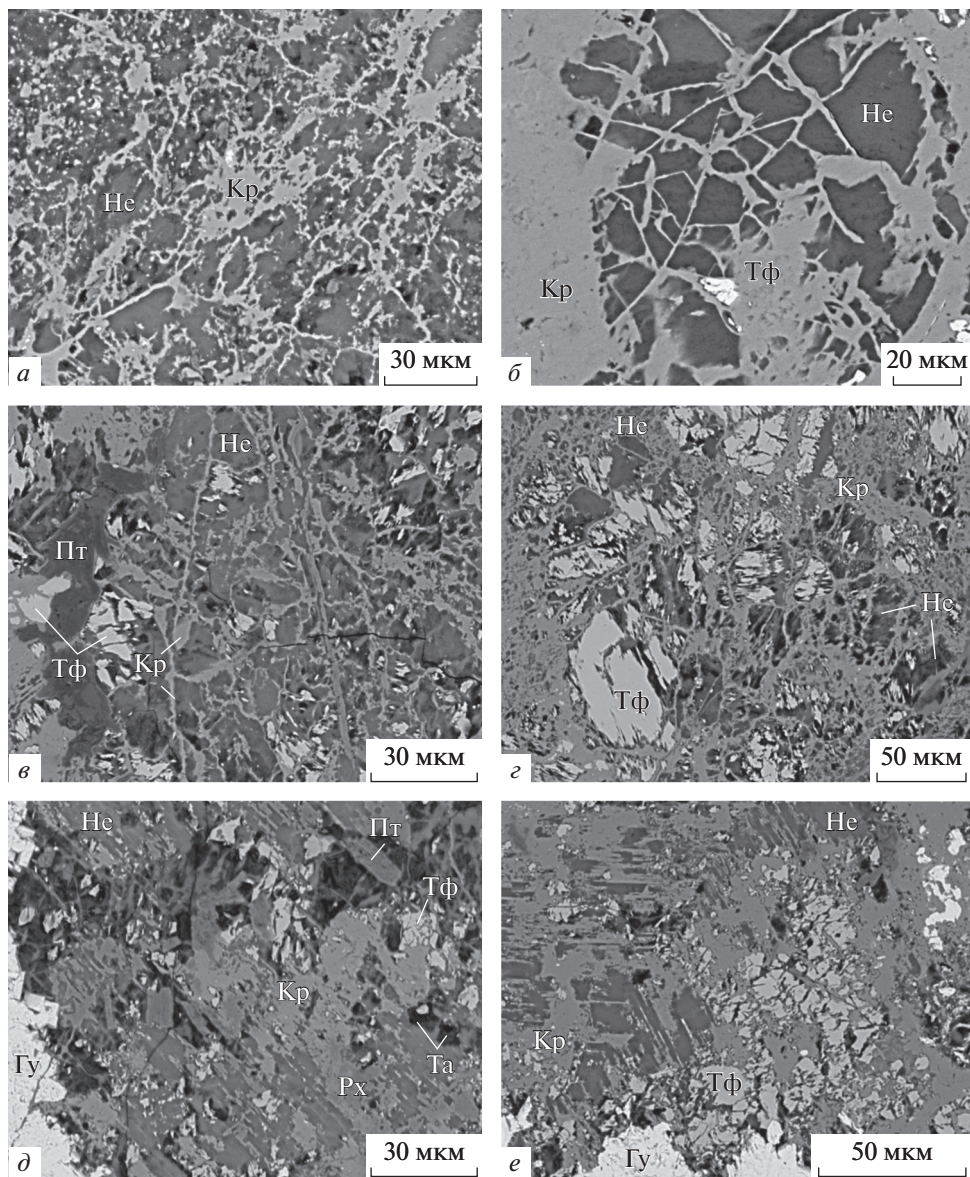
**Fig. 1.** Morphology of neotocite aggregates from typical varieties of hausmannite ores.



**Рис. 2.** Морфология выделений неотокита в обогащенных этим минералом разновидностях гаусманнитовых рудах.

Фотографии: *a* и *б* – образцов в одном масштабе; *в–е* – шлифов без анализатора. *a–г* – разновидности гаусманнитовых руд с высокими содержаниями неотокита. *a* – основная масса породы сложена неотокитом и карипилитом с включениями тейфрита и гаусманнита, в правой верхней части кадра видно линзовидно-жильное обособление однородного неотокита; *б* – прожилки неотокита в гаусманнитовой руде; *в* и *г* – стекловато-скрытокристаллическая основная масса породы, сложенная преимущественно неотокитом и карипилитом; *д* и *е* – неотокитовые прожилки в родохрозитовой массе. *Минералы:* Гу – гаусманнит, Тф – тейфрит, Кр – карипилит, Клх – клинохлор, Не – неотокит, Рх – родохрозит.

**Fig. 2.** Morphology of neotocite segregations in hausmannite ores with high contents of this mineral.



**Рис. 3.** Взаимоотношения между минералами в обогащенных неотокитом разновидностях гаусманнитовых руд.

Фотографии аншлифов в отраженных электронах. Представлены разновидности руд с высокими содержаниями неотокита (см. образцы и шлифы на рис. 2, *a–z*). *a* и *b* – паутинообразные (*a*) и сетчатые (*b*) выделения карипилита (светлый) в неотоките (темный); *в–e* – основная масса породы, сложенная неотокитом, карипилитом, тефроитом, гаусманнитом, пеннантитом и тальком. На фотографиях *a–в* создается впечатление, что сетчатые выделения карипилита развивается по неотокиту, но на фотографиях *z–e* такие взаимоотношения между этими минералами не очевидны. *Минералы:* Гу – гаусманнит, Тф – тефроит, Кр – карипилит, Пт – пеннантит, Та – тальк, He – неотокит, Рх – родохрозит.

**Fig. 3.** Mutual relations between minerals in neotokite-enriched varieties of hausmannite ores.



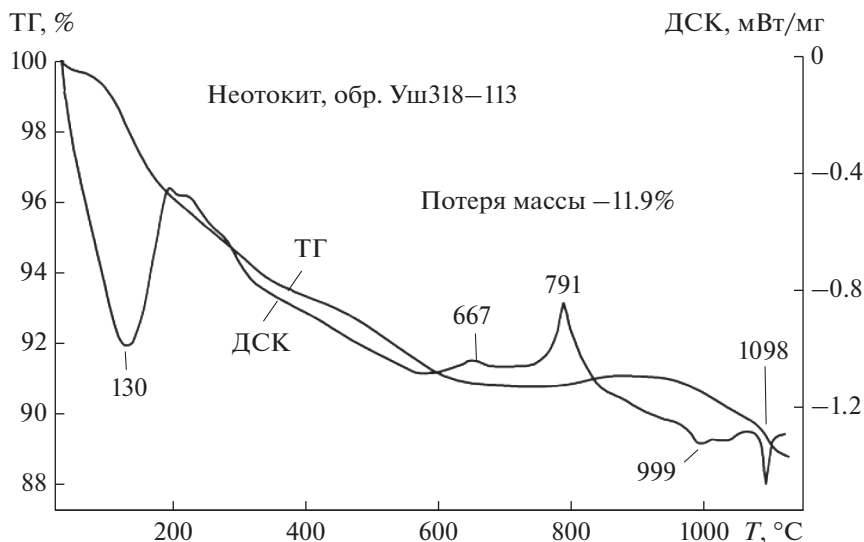


Рис. 4. Результаты термического анализа неотокита: ДСК и ТГ кривые.

Fig. 4. Results of thermal analysis of neotocite: DSC and TG curves.

ной воды (в этом же интервале температур на кривой ДСК фиксируется отчетливый пологий наклон). Общее снижение массы пробы при ее нагреве от 20 до 1020 °С составила 11.90 мас. %.

**Инфракрасная спектроскопия.** В ИК-спектре неотокита присутствуют несколько полос поглощения различной интенсивности (рис. 5). Положение основной, наиболее интенсивной полосы поглощения при 1018  $\text{см}^{-1}$  (валентные колебания Si–O связей) соответствует стехиометрии анионного радикала слоистых силикатов  $\text{O} : \text{Si} = 2.6 \pm 0.1$  (Чуканов, 1995; Chukanov, 2014). Полосы при 3450 и 1637  $\text{см}^{-1}$  свидетельствуют о наличии в минерале слабосвязанной кристаллизационной (или цеолитной) воды, а полоса при 3636  $\text{см}^{-1}$  – OH-групп. Полосы поглощения воды широкие и асимметричные, что может свидетельствовать о многообразии позиций и форм ее нахождения в неотоките. Близкие к полученным нами ИК-спектры характерны и для неотокита из других месторождений, а также для серии слоистых силикатов, в частности карриопилита, парсеттенсита, стильпноелана, смектитов (сапонита, сауконита), шамозита и некоторых других. Подобное большое сходство ИК-спектров неотокита и слоистых силикатов отмечалось и предыдущими исследователями (Wheland, Goldich, 1961; Clark et al., 1978; Минералы, 1992; Povondra, 1996; Брусницын, 2000; Chukanov, 2014).

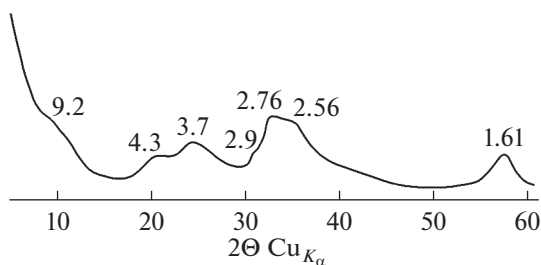
**Рентгенографические характеристики.** Дифрактограмма ушкатынского неотокита содержит пять широких диффузных пиков с максимумами в областях 4.3, 3.7, 2.76, 2.56 и 1.61 Å (рис. 6). На рентгенограммах неотокита из других месторождений также отмечалось наличие от трех до шести плохо выраженных максимумов, интенсивность которых обозначалась как “низкая” или “очень низкая”, а межплоскостные расстояния трех наиболее интенсивных равны 3.5, 2.6 и 1.6 Å (Wheland, Goldich, 1961; Clark et al., 1978; Минералы, 1992). Наряду с данными ИК спектроскопии это указывает на то, что атомарная структура неотокита не является полностью аморфной, а содержит фрагменты молекулярных пакетов. Дифракционные картины подобного типа наблюдают-



**Рис. 5.** ИК-спектры неотокиста (а–г) и кариопилита (д).

Источники информации: а–в и д – наши данные (настоящая работа; Брусницын, 2000, 2013; Брусницын и др. 2000), г – данные Н.В. Чуканова (Chukanov, 2014).

**Fig. 5.** IR spectra of neotocite (а–d) and caryopilite (e).



**Рис. 6.** Порошковая рентгенограмма неотокита.

Приведены данные для обр. Уш318-113. Цифрами над пиками отмечены межплоскостные расстояния в Å.

**Fig. 6.** Power X-ray diffraction data of a neotocite.

ся у неупорядоченных минералов из группы асболана и у некоторых других гидроксидов марганца (Чухров и др., 1989).

Благодаря крутому горбообразному поднятию уровня рентгеновского фона в интервалах углов  $2\theta = 20^\circ\text{--}28^\circ$  и, особенно,  $30^\circ\text{--}38^\circ$  присутствие неотокита удастся зафиксировать даже в полиминеральных образцах.

*Химический состав* изученного неотокита достаточно стабилен и характеризуется высокими содержаниями кремния и марганца и низкими — алюминия, магния, кальция и натрия (табл. 1). Сумма  $\text{SiO}_2 + \text{MnO}^{\text{общ}}$  составляет около 85 мас. %, а общее количество остальных компонентов — менее 3 мас. %. Среди элементов-примесей преобладают магний (до 1.5 мас. %  $\text{MgO}$ ) и кальций (до 1.1 мас. %  $\text{CaO}$ ). Во всех анализах концентрация железа оказалась ниже порога чувствительности энергодисперсионного детектора. Существенных различий между неотокиком основной массы пород и прожилков не установлено. Интересно, что при практически одинаковых соотношениях катионов, изображения неотокита основной массы породы в обратно-рассеянных электронах часто имеют “облачный” рисунок с неравномерным распределением неправильных по форме участков, отличающихся насыщенностью серого цвета. Скорее всего, такие участки различаются содержанием воды и/или имеют разную плотность, что вполне возможно в стекловатых фазах.

Как наиболее представительный следует принять состав наиболее полно изученного неотокита, слагающего крупный прожилок в образце Уш318-113. С учетом данных термического и химического анализов этот неотокик характеризуется следующим содержанием компонентов (среднее из 4 анализов № 4–7 в табл. 1, мас. %):  $\text{SiO}_2$  — 43.13,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 0.32,  $\text{MnO}^{\text{общ}}$  — 41.54,  $\text{MgO}$  — 1.39,  $\text{CaO}$  — 0.90,  $\text{Na}_2\text{O}$  — 0.27,  $\text{H}_2\text{O}$  — 11.90, сумма — 99.45.

Марганец в минерале, скорее всего, находится преимущественно (или даже полностью) в двухвалентном состоянии. Об этом свидетельствуют несколько независимо полученных фактов: 1) близкая к 100 мас. % сумма содержаний оксидов элементов (включая  $\text{H}_2\text{O}$ ) в приведенном выше химическом составе минерала; 2) наблюдаемое изменение окраски неотокита на воздухе, которое очевидно вызвано окислением изначально двухвалентного марганца; 3) нахождение неотокита исключительно в гаусманнитовых рудах в ассоциации с минералами, устойчивыми в восстановительных условиях при низкой фугитивности кислорода — с кариопилитом, родохрозитом, тефроитом и гаусманнитом; в восстановительных средах марганец входит в состав силикатов практически всегда в двухвалентной форме; 4) замещение неотокита родохрозитом, что возможно только в восстановительных обстановках при отсутствии в среде

**Таблица 1.** Химический состав (мас. %) и коэффициенты в эмпирических формулах неотокита  
**Table 1.** Chemical composition (wt %) and coefficients of the crystal empirical formulae of neotocite

Компо- ненты	Обр. Уш318-113							Обр. Уш318-116						
	Основная масса породы			Прожилок				Основная масса породы				Прожилок		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
SiO <sub>2</sub>	42.84	43.22	43.35	43.36	43.49	42.97	42.69	43.52	42.81	42.40	44.4	43.61	43.14	43.51
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.00	0.00	0.33	0.40	0.30	0.24	0.57	0.45	0.32	0.27	0.50	0.44	0.45
MnO*	41.65	41.90	42.69	41.69	41.8	41.18	41.50	43.07	43.04	42.4	43.02	41.45	41.2	41.31
MgO	1.46	1.32	1.35	1.29	1.40	1.39	1.49	1.18	0.82	0.88	0.87	0.97	0.97	1.06
CaO	0.80	0.73	0.82	0.94	0.85	0.94	0.86	0.93	0.8	0.93	1.07	1.12	1.01	1.03
Na <sub>2</sub> O	0.00	0.00	0.00	0.30	0.29	0.31	0.18	0.00	0.14	0.14	0.26	0.33	0.27	0.32
Сумма	86.75	87.17	88.21	87.91	88.23	87.09	86.96	89.27	88.06	87.07	89.89	87.98	87.03	87.68
Коэффициенты в формулах (рассчитаны на 46 зарядов)														
Si	7.95	7.98	7.93	7.93	7.92	7.93	7.91	7.87	7.88	7.89	7.96	7.95	7.96	7.96
Al	0.00	0.00	0.00	0.07	0.09	0.07	0.05	0.12	0.10	0.07	0.06	0.11	0.10	0.10
Сумма IV**	7.95	7.98	7.93	8.00	8.01	7.99	7.96	7.99	7.97	7.96	8.01	8.06	8.05	8.06
Mn	6.53	6.54	6.60	6.44	6.43	6.42	6.49	6.58	6.69	6.67	6.52	6.39	6.42	6.39
Mg	0.41	0.37	0.37	0.35	0.38	0.38	0.41	0.32	0.23	0.25	0.23	0.27	0.27	0.29
Сумма VI**	6.94	6.90	6.97	6.80	6.82	6.81	6.91	6.90	6.92	6.91	6.75	6.65	6.69	6.68
Ca	0.16	0.14	0.16	0.18	0.17	0.19	0.17	0.18	0.16	0.19	0.21	0.22	0.20	0.20
Na	0.00	0.00	0.00	0.11	0.10	0.11	0.06	0.00	0.05	0.05	0.09	0.12	0.10	0.11
Сумма	0.16	0.14	0.16	0.29	0.27	0.30	0.24	0.18	0.21	0.24	0.30	0.34	0.30	0.32

Примечание. Приведены анализы неотокита из тех разновидностей гаусманнитовых руд, где этот минерал является главным. \* – весь марганец принят как двухвалентный. \*\* – суммы компонентов, для которых предполагается тетраэдрическая и октаэдрическая координация соответственно.

свободного кислорода. В насыщенной кислородом среде (например, в зоне окисления руд) родохрозит и неотокит неустойчивы и быстро замещаются оксидами Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>4+</sup>.

Несмотря на стекловатое строение неотокита, соотношение кремния и марганца в нем в большинстве случаев в пересчете на атомные количества близко к Si : Mn ≈ 1 : 1. Это нашло отражение в написании идеальных формул неотокита, для которых ранее было предложено два варианта: Mn<sup>2+</sup>(SiO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>·nH<sub>2</sub>O (Clark et al., 1978; Минералы, 1992) и Mn<sub>4</sub><sup>3+</sup>(Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>)(OH)<sub>8</sub>·nH<sub>2</sub>O (Strunz, Nickel, 2001; Кривовичев 2018, 2021). Согласно последней формуле, в составе неотокита преобладает трехвалентный марганец, что, как было отмечено выше, маловероятно. Более корректный вариант данной формулы должен иметь следующий вид: Mn<sub>4</sub><sup>2+</sup>(Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>)(OH)<sub>4</sub>·nH<sub>2</sub>O. Но, в любом случае представленные выше формулы отражают равные атомные количества кремния и марганца в неотоките. Однако, в действительности это не так: кремния в неотоките всегда немного больше, чем марганца. На данное обстоятельство обращали внимание практически все исследователи неотокита (Clark et al., 1978; Eggleton et al., 1983; Брусницын, 2013), но соответствующие уточнения формулы минерала до сих пор не были сделаны.

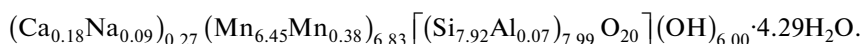
Полученные нами данные показывают, что величина отношения (Si + Al) : (Mn + Mg) в неотоките имеет близкое к нормальному распределение и варьирует от 0.95 до 1.40 (рис. 6). При этом большая часть составов (71%) попадает в намного более узкий ин-

тервал — от 1.10 до 1.25, а средняя величина составляет 1.18. Последние три цифры очень близки к значениям отношения Si : Mn равным 20 : 18, 20 : 16 и 20 : 17 соответственно. Преобразуя эти значения в кристаллохимические формулы, учитывая присущее слоистым силикатам атомное отношение O : Si = 2.5, равенство положительных зарядов катионов и отрицательных зарядов анионов, а также наличие в неотоките по меньшей мере двух форм водородсодержащих групп, получаем:

Атомные соотношения Si : Mn	Идеализированные формулы	
	полный вариант	сокращенный вариант
20 : 18	$Mn_{18}(Si_{20}O_{50})(OH)_{16} \cdot nH_2O$	$Mn_9(Si_{10}O_{25})(OH)_8 \cdot nH_2O$
20 : 17	$Mn_{17}(Si_{20}O_{50})(OH)_{14} \cdot nH_2O$	$Mn_{8.5}(Si_{10}O_{25})(OH)_7 \cdot nH_2O$
20 : 16	$Mn_{16}(Si_{20}O_{50})(OH)_{12} \cdot nH_2O$	$Mn_8(Si_{10}O_{25})(OH)_6 \cdot nH_2O$

Различия в этих формулах очень невелики, а их ряд от первой к третьей отражает вариации соотношений видообразующих элементов в большей части реальных анализов неотокита. Как усредненный вариант целесообразно принять формулу  $Mn_{17}(Si_{20}O_{50})(OH)_{14} \cdot nH_2O$ . Сокращая в ней все коэффициенты на 2.5, получаем  $Mn_{6.8}(Si_8O_{20})(OH)_{5.6} \cdot nH_2O$  или с округлением до целых значений —  $Mn_7(Si_8O_{20})(OH)_6 \cdot nH_2O$ . Это немного более простой и удобный вариант идеальной формулы неотокита по сравнению с показанными выше. Он в целом адекватно характеризует основные черты конституции неотокита, а именно отношение Si : Mn близкое к 1 : 1, но с небольшим преобладанием кремния (усредненная величина Si : Mn = 1.14), наличие в минерале пакетов слоистой структуры и, как минимум, двух разных водородсодержащих группировок: (OH)-групп и молекул  $H_2O$ .

Приведенный выше усредненный анализ неотокита (обр. Уш318-113) хорошо рассчитывается как на предложенную полную  $Mn_{17}(Si_{20}O_{50})(OH)_{14} \cdot nH_2O$ , так и на сокращенную  $Mn_7(Si_8O_{20})(OH)_6 \cdot nH_2O$  формулы минерала. В последнем случае с учетом реальных содержаний в неотоките воды эмпирическая формула минерала имеет вид (расчет на 46 зарядов):



Небольшой дефицит Mn и Mg (предположительно октаэдрически координированных катионов) компенсируется вхождением в состав неотокита кальция и натрия, как это имеет место, например, в смектитах.

Таким образом, для неотокита можно принять следующий вариант идеализированной формулы:  $Mn_7(Si_8O_{20})(OH)_6 \cdot 4H_2O$

## ГЕНЕТИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ

Интересен и пока окончательно не решен вопрос о генезисе неотокита в изученных рудах. Очевидно следующее. 1. Неотокит образуется в восстановительной обстановке в условиях низких температур. В окислительных обстановках неотокит неустойчив, поэтому он не встречается в ассоциации с браунитом. 2. Неотокит образуется путем раскристаллизации гелеобразной марганец-силикатной массы. Об этом свидетельствуют стекловидное, местами пятнисто-комковатое строение неотокитовых обособлений, которые разбиваются характерными трещинами синерезиса. 3. Судя по минеральному составу и структурам марганцевых руд, условия появления неотокита (рентгеноаморфной фазы) явно отличаются от условий образования тесно ассоциирующих с ним минералов (гаусманнита, тефроита, кариопилита, родохрозита и др.), обладающих совершенными кристаллическими структурами. Для подобных случаев Ф.В. Чух-

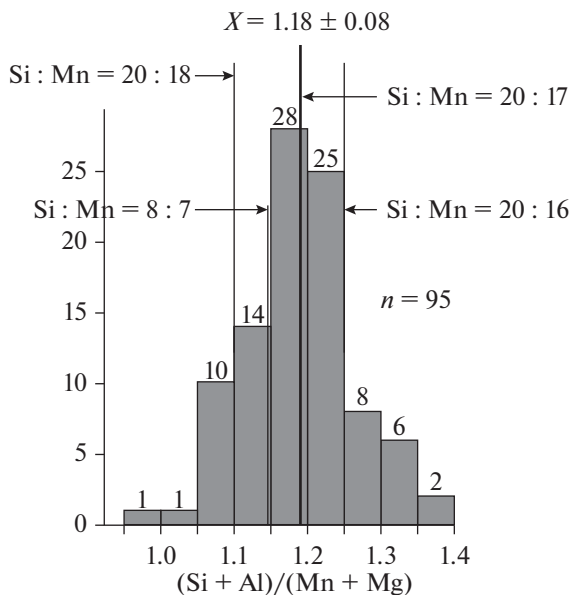


Рис. 7. Соотношение содержаний главных элементов в составе неотокита.

$n$  (и цифры над столбиками) – количество анализов.  $X$  – среднее значение  $\pm$  стандартное отклонение.

Fig. 7. The ratio of the contents of the main elements in the composition neotocite.

ров (1973) использовал определение “минерал-эфемер”, как обозначающее неустойчивую метастабильную фазу, наблюдаемую в термодинамически несвойственных ей обстановках. Ушкатынский неотоцит – типичный “минерал-эфемер”. 4. Неотоцит присутствует как в основной массе руд, так и в поздних прожилках, что должно быть учтено при генетических реконструкциях. 5. Неотоцит не является минералом зоны окисления. Он образуется в рудоносных отложениях вне доступа свободного кислорода. Отмечаемые же иногда в литературе (Минералы, 1992) находки неотокита в составе окисленных марганцевых руд сомнительны. Скорее всего, авторы этих работ принимали за неотоцит тонкодисперсную смесь оксидов кремния (кварца, опала) и трех-, четырехвалентного марганца. Не исключено, что в ряде случаев агрегаты этих минералов развиваются по неотокиту, наследуя его изначально стекловидный облик, что и приводит к неточностям при диагностике минералов.

Наибольшие трудности вызывает объяснение происхождения больших скоплений неотокита в основной массе изученных руд. Возможны, как минимум, два не исключаящих один другого варианта.

*Вариант 1.* Неотоцит представляет собой реликты присутствовавшей в исходных металлоносных осадках Mn–Si–H<sub>2</sub>O фазы (геля?), которая на стадии диагенеза коагулировала с образованием марганцево-силикатного стекла. Неотоцит такого происхождения известен в неметаморфизованных отложениях. Он служит ярким подтверждением возможности первичного накопления марганца не только в оксидной (как это чаще всего бывает), но также и в силикатной форме (Алексиев, 1960; Clark et al., 1978; Андрущенко и др., 1985; Рой, 1986; Минералы, 1992; Брусницын, 2013). Осадочно-диагенетический неотоцит возможен и для месторождения Ушкатын-III. Широкое развитие в гаусманнитовых рудах водосодержащих силикатов марганца, прежде всего, пороодообразующих карипилита и фриделита, определенно указывает на при-

существование марганцево-силикатной фазы в исходных осадках. Проблема не в том, была ли  $Mn-Si-H_2O$  фаза изначально, а в том, является ли наблюдаемый в реальных породах неотоцит ее реликтом или же это более позднее образование. Для месторождения Ушкатын-III удивительно то, что достаточно большие количества предположительно диагенетического неотокита (марганцево-силикатного стекла) сохранились в отложениях, основная часть которых преобразована в ходе ката- и метазенеза. Возможно, отдельные участки рудных залежей располагались среди пород, изначально насыщенных слабо проницаемыми глинистыми слоями. Последние служили экранами-протекторами, препятствующими удалению воды и тем самым предохраняющими неотоцит от неизбежной в условиях роста температуры и давления дегидратации, разрушения и замещения минералами с хорошо сформированными кристаллическими структурами.

*Вариант 2.* Неотоцит является одним из поздних гидротермальных минералов, образующихся за счет быстрой “разгрузки” поровых растворов, как в основной массе руд (заполняя поры, межзерновое пространство и отчасти замещающая окружающие минералы), так и по сети секущих их трещин. Этот сценарий вполне вероятен для преобладающих на месторождении гаусманнитовых руд с небольшим содержанием неотокита. Но, для обогащенных неотоцитом руд он предполагает интенсивное замещение стекловатой фазой ранее сформированных минералов, то есть существенное преобразование пород с переводом кристаллических силикатов в аморфное состояние. Вместе с тем, минералогические наблюдения показывают, что, по крайней мере, в некоторых участках руд неотоцит скорее замещается карнопилитом, а не наоборот. В рудах нет четких признаков коррозии неотоцитом гаусманнита, тефроита, пеннантита, талька и родохрозита. Если неотоцит и замещает силикаты, то почему-то развивается почти исключительно по карнопилиту. Причины такой избирательности не ясны. Кроме того, до конца не ясны источники и механизмы поступления больших количеств воды (необходимой для массового образования неотокита) в узко локализованные участки рудоносных отложений. В принципе обводнение металлоносных отложений могло происходить при поступлении грунтовых вод из смежных участков осадочной толщи, насыщенной глинистыми слоями. Как известно, уплотнение глинистых осадков, а также фазовые трансформации глинистых минералов сопровождаются высвобождением больших количеств воды. По оценкам В.Н. Холодова (2006) один только переход монтмориллонита в иллит на стадии катагенеза высвобождает до 350 кг воды на 1 м<sup>3</sup> глины. При благоприятном сочетании водоупоров и пластов-коллекторов эта вода может скапливаться в определенных горизонтах и даже создавать зоны с избыточным гидростатическим давлением. Не исключено, что именно такого генезиса грунтовые воды дренировали отдельные участки рудоносной толщи месторождения Ушкатын-III, что и приводило к низкотемпературному гидротермальному изменению марганцевых отложений, ранее уже испытавших преобразования в условиях ката- и метазенеза. Нельзя также полностью исключать возможность образования неотокита в результате просачивания в глубокие горизонты рудоносных отложений грунтовых вод метеорного генезиса, которые потеряли растворенный в них кислород при окислении марганца в приповерхностных частях месторождения. То есть, неотоцит мог являться и продуктом процессов протекающих в самых нижних зонах коры выветривания.

Наконец, не исключен и промежуточный “компромиссный” вариант, когда развитие позднего гидротермального неотокита наиболее эффективно происходит в породах, сохранивших реликты раннего диагенетического неотокита, и крайне слабо реализуется в других разновидностях руд.

Формирование неотокита в поздних прожилках более понятно — это продукт сегрегации вещества из вмещающей породы, то есть своеобразный генетический аналог “жил альпийского типа”. Развитие сети прожилков могло быть связано с тектоническими деформациями пород или же вызвано изменением их объема (разуплотнением)

в ходе постседиментационной кристаллизации минералов. Быстрое заполнение открытого пространства пересыщенными марганцем и кремнием поровыми растворами и осаждение вещества приводило к появлению неотокита. Причем весьма вероятно, что образование минералов жил и основной массы пород в данном случае является результатом развития единого непрерывного процесса, а неотокит из собственно руд и поздних прожилков генетически связаны и различаются лишь формой выделений.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Неотокит является характерным минералом слабометаморфизованных осадочных руд марганца месторождения Ушкатын-III. Он встречается как в основной массе руд, где ассоциирует с гаусманнитом, тефроитом, кариопилитом, фриделитом, пеннантитом, родохрозитом, кутногоритом и другими минералами, так и в составе секущих руд прожилков. Предполагается, что марганец в составе неотокита присутствует преимущественно (или даже полностью) в двухвалентной форме. Стехиометрия минерала соответствует идеальной формуле  $Mn_7(Si_8O_{20})(OH)_6 \cdot nH_2O$ . Образование неотокита происходит при низких температурах в восстановительной обстановке. Такие условия реализуются либо при захоронении металлоносных отложений, содержавших в своем составе  $Mn-Si-H_2O$  вещество (гель?), либо позднее при гидротермальном изменении уже сформировавшихся марганцевых руд.

Исследования выполнены с использованием аналитических возможностей ресурсных центров Санкт-Петербургского государственного университета “Рентгенодифракционные методы исследования”, “Микроскопии и микроанализа” и “Геомодель”.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Алексиев Б.* Неотокит из олигоценового марганцеворудного горизонта Варненского района // Минер. сб. Львов. геол. об-ва., **1960**. № 14. С. 208–214.
- Андрущенко П.Ф., Суслов А.Т., Гавашвили Н.В.* Марганцевые месторождения Тетрицкаройского рудного района Грузии // Вулканогенно-осадочные и гидротермальные марганцевые месторождения (Центральный Казахстан, Малый Кавказ, Енисейский кряж) / отв. ред. Витовская И.В. М.: Наука, **1985**. С. 115–172.
- Брусницын А.И.* Родонитовые месторождения Среднего Урала (минералогия и генезис). СПб.: Из-во С.-Петерб. ун-та, **2000**. 200 с.
- Брусницын А.И.* Минералогия марганцевоносных метаосадков Южного Урала. СПб.: СПбГУ, ООО “ИПК КОСТА”, **2013**. 160 с.
- Брусницын А.И., Чуканов Н.В.* Условия образования и характер метаморфогенных трансформаций неотокита // Некристаллическое состояние твердого минерального вещества / отв. ред. Н.П. Юшкин. Сыктывкар: Ин-т геологии Коми науч. центра Урал. отд. РАН; Геопринт, **2001**. С. 106–110.
- Брусницын А.И., Белогуб Е.В., Платонова Н.В., Шиловских В.В., Жуков И.Г.* Алюминий-магнезиальная разновидность кариопилита из гетит-неотокит-родохрозитовых руд Мазульского марганцевого месторождения (Красноярский край) // ЗРМО. **2018**. № 6. С. 90–103.
- Брусницын А.И., Кулешов В.Н., Садыков С.А., Перова Е.Н., Верещагин О.С.* Изотопный состав ( $\delta^{13}C$  и  $\delta^{18}O$ ) и генезис марганценосных отложений месторождения Ушкатын-III, Центральный Казахстан // Литология и полез. ископаемые. **2020**. № 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 // ЗРМО. **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  $BaSO_4-Pb$ ) месторождения Ушкатын-III, Центральный Казахстан // Геохимия. **2021б**. Т. 66. № 7. С. 818–850.
- Бузмаков Е.И., Шибрик В.И., Рожнов А.А., Серeda В.Я., Радченко Н.М.* Стратиформные железо-марганцевые и полиметаллические месторождения Ушкатынского рудного поля (Центральный Казахстан) // Геология рудных месторожд. **1975**. № 1. С. 32–46.
- Калинин В.В.* Комплексные железо-марганцевые и цинк-свинец-баритовые руды месторождений Ушкатынской группы (Центральный Казахстан) / Вулканогенно-осадочные и гидротермальные марганцевые месторождения. Отв. ред. Витовская И.В. М.: Наука, **1985**. С. 5–64.



- Каюпова М.М. Минералогия железных и марганцевых руд Западного Атасу (Центральный Казахстан). Алма-Ата: Наука, 1974. 232 с.
- Кривовичев В.Г. Минералогический словарь. СПб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 2018. 556 с.
- Кривовичев В.Г. Минеральные виды. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2021. 600 с.
- Минералы: справочник / под ред. Смоляниновой Н.Н.. М.: Наука, 1992. Т. IV. Вып. 2. 662 с.
- Рой С. Месторождения марганца М.: Мир, 1986. 520 с.
- Рожнов А.А. Сравнительная характеристика марганцевых месторождений Атасуйского и Никопольско-чиатурского типов / Геология и геохимия марганца. Отв. ред. Варенцов И.М. М.: Наука, 1982. С. 116–121.
- Холодов В.Н. Геохимия осадочного процесса. М.: ГЕОС, 2006. 608 с.
- Чухров Ф.В. Минералы-эфемеры // Природа. 1973. № 9. С. 126–133.
- Чухров Ф.В., Горшков А.И., Дриц В.А. Гипергенные окислы марганца. М.: Наука, 1989. 208 с.

## Neotocite from Manganese Ores of the Ushkatyn-III Deposit, Central Kazakhstan

A. I. Brusnitsyn<sup>a</sup>, \* and G. S. Egorov<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Saint Petersburg State University, Department of Mineralogy,  
Dekabristov lane, 16, Saint Petersburg, 199115 Russia

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

Neotocite, an X-ray amorphous hydrous manganese silicate is the mineral characteristic for low-grade metamorphosed sedimentary manganese ores of Ushkatyn-III deposit in Central Kazakhstan. It occurs both in the groundmass of ores, with hausmannite, tephroite, caryopillite, friedelite, pennantite, rhodochrosite, kutnogorite, and in veinlets crossing these ores. In veinlets, segregations of homogeneous neotocite reach several cubic centimeters. The study of such large segregations allows to characterize optical, mechanical and thermal properties, IR spectra, and chemical composition of neotocite using modern analytical methods. It is assumed that manganese in neotocite is mainly (or even completely) divalent. The stoichiometry of the mineral, taking into account chemical, thermal analyzes and IR spectroscopy data, corresponds to the ideal formula  $Mn_7(Si_8O_{20})(OH)_6 \cdot nH_2O$ . This formula reflects correctly the ratio of silicon and manganese in the mineral, its layered crystal structure and at least two different forms of H-bearing: in (OH)-groups and  $H_2O$  molecules. The above given formula of neotocite could be accepted as the idealized one. Neotocite was formed at low temperatures and in reducing conditions during the sedimentary burial of metal-bearing deposits containing a Mn–Si– $H_2O$  substance (gel?), or later – due to hydrothermal alteration of already formed manganese ores.

**Keywords:** neotocite, minerals of manganese ores, sedimentary manganese deposits, Ushkatyn-III deposit

## REFERENCES

- Aleksiev B. Neotocite from the Oligocene manganese ore horizon of the Varna region. *Miner. Misc. Lvon Geol. Soc.*, 1960. N 14. P. 208–214 (in Russian).
- Andrushchenko P.F., Suslov A.T., Gavashvili N.V. Manganese deposits of the Tetrtskaro ore region of Georgia. In: *Volcanic-sedimentary and hydrothermal manganese deposits (Central Kazakhstan, the Lesser Caucasus, the Yenisei Ridge)*. Ed. Vitovskaya I.V. Moscow: Nauka, 1985. P. 115–172 (in Russian).
- Brusnitsyn A.I., Kuleshov V.N., Sadykov S.A., Perova E.N., Vereshchagin O.S. Isotopic composition ( $\delta^{13}C$  и  $\delta^{18}O$ ) and genesis of Mn-bearing sediments in the Ushkatyn-III deposit, Central Kazakhstan. *Lithol. Miner. Res.* 2020. Vol. 55. N 6. P. 445–467.
- Brusnitsyn A.I., Perova E.N., Vereshchagin O.S., Britvin S.N., Platonova N.V., Shilovskikh V.V. The mineralogy of iron and manganese ores of the Ushkatyn-III deposit in Central Kazakhstan. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)* 2021a. N 1. P. 1–29 (in Russian, English translation: Geol. Ore Deposits. 2021a. Vol. 63. N 8. P. 1–21).
- Brusnitsyn A.I., Perova E.N., Vereshchagin O.S., Vetrova M.N. Geochemical features and accumulation conditions of Mn-bearing sediments in the complex (Fe–Mn and  $BaSO_4$ –Pb) Ushkatyn-III Deposit, Central Kazakhstan. *Geochem. Int.* 2021b. Vol. 59. N 9. P. 858–888.
- Buzmakov E.I., Shibrick V.I., Rozhnov A.A., Sereda V.Ya., Radchenko N.M. Stratiform ferromanganese and base metal deposits in the Ushkatyn ore field (central Kazakhstan). *Geol. Ore Deposits.* 1975. N 1. P. 32–46 (in Russian).

- Chukanov N.V.* Infrared spectra of mineral species. Springer Dordrecht: Heidelberg New York London, **2014**. 1726 p.
- Chukhrov F.V.* Ephemeral minerals. *Priroda*. **1973**. N 9. P. 126–133 (in Russian).
- Chukhrov F.V., Gorshkov A.I., Drits V.A.* Hypergene oxides of manganese. Moscow: Nauka, **1989**. 208 p. (in Russian).
- Clark A.M., Easton A.J., Jones G.C.* A study of the neotocite group. *Miner. Mag.* **1978**. Vol. 42. P. M26–M30.
- Eggleton R.A., Pennington J.H., Freeman R.S., Threadgold I.M.* Structural aspect of the hisingerite-neotocite series. *Clay. Miner.* **1983**. Vol. 18. N 1. P. 21–31.
- Kalinin V.V.* Complex ferromanganese and zinc-lead-barite ores in the Ushkatyn group deposits (central Kazakhstan). In: *Volcanosedimentary and Hydrothermal Manganese Deposits*. Ed. Vitovskaya I.V. Moscow: Nauka, **1985**. P. 5–6 (in Russian).
- Kayupova M.M.* Mineralogy of Iron and Manganese Ores in Western Atasu: Central Kazakhstan. Alma-Ata: Nauka, **1974**. 232 p. (in Russian).
- Kholodov V.N.* Geochemistry of the sedimentary process. Moscow: GEOS, **2006**. 608 p. (in Russian).
- Krivovichev V.G.* Mineralogical glossary. St.Petersburg: St.Petersburg Univ. Publ. House, **2009**. 556 p. (in Russian).
- Krivovichev V.G.* Mineral species. Saint Petersburg: Saint Petersburg Univ. Publ. House, **2021**. 600 p. (in Russian).
- Nordenskiöld N.* Ueber das Atomistisch-Chemische Mineral System und das Examinations-System der Mineralien. Helsingfors, **1849**. S. 1–157.
- Povondra P.* Minerals of the hisingerite-neotocite series from Chvalětice Železné hory Mts., eastern Bohemia, Czech Republic. *J.Czech Geol. Soc.* **1992**. Vol. 41/1–2. P. 7–14.
- Roy S.* Manganese Deposits. London: Academic Press, **1981**. 520 p.
- Rozhnov A.A.* Comparative characteristics of manganese deposits of the Atasuysky and Nikopol-chiatursky types. In: *Geology and Geochemistry of Manganese*. Ed. Varentsov I.M. Moscow: Nauka, **1982**. P. 116–121 (in Russian).
- Strunz H., Nickel E.H.* Strunz mineralogical tables. Stuttgart: Schweizerbartsche Verlagsbuchhandlung, **2001**. 870 p.
- Wheland J.A., Goldich S.S.* New data for hisingerite and neotocite. *Amer. Miner.* **1961**. Vol. 46. P. 1412–1423.