

УДК 553.32.323:551.(470)

И.М. Варенцов¹

КРУПНЕЙШИЕ МАРГАНЦЕВЫЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ПАРАТЕТИСА: СЛЕДСТВИЯ ГЕОДИНАМИЧЕСКИХ И ИМПАКТНЫХ СОБЫТИЙ НА РУБЕЖЕ ЭОЦЕН/ ОЛИГОЦЕН.

Часть 4. Геохимический эффект подводной гидротермальной активности Мирового океана на примере Mn, Fe и ассоциирующих элементов.

Генезис (Модель формирования Mn руд).

Заключение.

Интенсивность гидротермальной деятельности в океане и, соответственно, количество поставляемых в зону седиментации компонентов контролируются масштабами подводного вулканизма, которые детерминируются объемами новообразованной базальтовой коры. В позднем эоцене до границы с олигоценом регистрируются максимальные для кайнозоя скорости спрединга океанического дна, с реорганизацией осевых зон и соответствующей вулканической, гидротермальной активностью, сопровождавшимися поступлением в морскую воду гигантских количеств Ca, CH₄, CO₂, Si, Mn, Fe и ассоциирующих компонентов.

Аккумуляция Mn руд происходила в шельфовых-литоральных обстановках бассейнов Паратетиса в результате поступления глубинных, богатых Mn (II) и растворенным С_{оре} вод из аноксидных зон котловинных водоемов. Эти глубинные воды, содержащие преимущественно трансформированные компоненты гидротермальной природы, вытеснялись более плотными океанскими водами, поступавшими вследствие многоактной глобальной рюпельской трангрессии.

Введение

Познание происхождения, природы рудных компонентов и генетической модели рудообразования является венцом исследований в этой междисциплинарной проблеме.

Статья представляет заключительную часть серии публикаций по формированию гигантских раннеолигоценовых марганцеврудных месторождений Паратетиса в журнале ГПИМО [3, 4, 5, 6]. В этой работе предпринята попытка подведения итогов наших более ранних исследований [7, 8, 66], в рамках современных данных, позволяющих существенно расширить прежние представления.

©И.М. Варенцов

¹ Геологический Институт Российской Академии Наук, Москва.

1. Геохимический эффект подводной гидротермальной активности Мирового океана на примере Mn, Fe и ассоциирующих элементов.

1.1. Геохимические особенности Мирового океана у границы эоцен/олигоцен в истории фанерозоя

Геологические события эоценовой и олигоценовой эпох выделялись в истории фанерозоя выраженным своеобразием тектонического развития, климата и седиментации. Они детерминировали заметные различия химического состава воды Мирового океана (величины отношения Mg/Ca, CO₂, Mn и ряда других компонентов) этих эпох, что определенным образом отразилось на общем, глобальном процессе седиментации.

П.А. Сэндберг [56] на основе обобщения имеющихся мировых данных по минералогии первичных морских карбонатов (оолитов, ранних цементов и накоплений, сложенных нескелетными биогенными остатками), подразделил фанерозойский эон на пять крупных глобальных циклов. В их число входят два цикла (эпизода), в течение которых в Мировом океане доминировали обстановки, благоприятствующие отложению карбонатов кальцитового состава: от кембрия до конца раннего карбона (намюр, или конец миссисипской эпохи) и от позднего триаса (ранней юры) до раннего/среднего кайнозоя (эоцен). С этими “кальцитовыми” эпизодами чередуются три цикла, в течение которых господствовали условия, способствующие осаждению арагонита — Mg кальцита: от позднего докембрия до раннего кембрия; от поздней каменноугольной эпохи (поздняя миссисипская эпоха) до ранней юры; от раннего/среднего кайнозоя (олигоцена) до настоящего времени.

В более поздней работе Л.А. Харди [35] показано, что периоды “арагонитовых” морей синхронизируются с интервалами накопления MgSO₄ эвапоритов в областях континентальных окраин, а периоды “кальцитовых” морей — с KCl эвапоритами. Интервалы накопления таких солей группы MgSO₄, как полигалит ($2\text{CaSO}_4\text{K}_2\text{SO}_4\text{MgSO}_4\text{2H}_2\text{O}$) и кизерит (MgSO_4) известны в позднем докембрии (венде), раннем (миссисипская эпоха) и позднем (пенсильванская эпоха) карbone, перми, миоцене и в четвертичном периоде. Они чередуются с периодами отложения солей типа KCl: сильвин (KCl) (при отсутствии солей группы MgSO₄), развитых от кембрия до раннего карбона (миссисипская эпоха) и от юры до палеогена (эоцен). Подобные “парные”, согласованные во времени изменения химизма океанской воды, карбонатов и накоплений эвапоритов на окраинах континентов могут быть непротиворечиво объяснены как результаты геохронологически длительных вариаций (порядка 100-200 млн. лет) подводной гидротермальной активности Мирового океана. Такие осциляции детерминируют долговременные сдвиги величин CO₂, отношения Mg/Ca, концентраций иона SO₄²⁻, Mn, ассоциирующих металлов и ряда других компонентов морской воды. Последние, в свою очередь, предопределяются изменениями скоростей спрединга в осевых зонах срединноокеанских хребтов. При подобном повышении эндогенной активности основная часть Mg морской воды расходуется при гидротермальных изменениях пород базальтового слоя в процессе их смектитизации.

1.2. Роль подводной гидротермальной активности Мирового океана в геохимии Mn, Fe и ассоциирующих элементов

Итоги проведенных в течение последних десятилетий исследований подводной гидротермальной деятельности Мирового океана свидетельствуют о кардинальном воздействии этих явлений на геохимические, биохимические процессы.

В остывающих свежих базальтах, продуцируемых при спрединге, в результате интенсивного образования трещин и разломов создаются условия для циркуляции придонных вод. Сущность такого химического взаимодействия заключается в том, что из реагирующей морской воды удаляются магний- и сульфат- ионы, а образующийся ультракислый гидротермальный раствор ($\text{pH} = 2 - 4$) обогащается кальцием, калием, кремнеземом, железом, марганцем и рядом ассоциирующих элементов [14, 16, 24, 25, 64]. Исследования, проведенные на природных объектах, и экспериментальные данные показывают, что удаление ионов Mg^{2+} из морской воды сопровождается обменным поступлением в гидротермальный флюид эквивалентных количеств ионов Ca^{2+} , выщелачиваемых из базальтов [21, 50]. Именно в периоды “кальцитовых” морей, при генерации грандиозных объемов базальтовых литосферных плит, Мировой океан становился планетарным резервуаром Mn и других тяжелых металлов.

Продуктивность гидротермальной системы Мирового океана, прежде всего (около 90 %), детерминирована генерацией в срединных хребтах, зонах островодужного спрединга, горячих точках базальтов ($1200 - 1400^\circ \text{C}$), масса которых, при современных скоростях спрединга (Рис. 1), оценивается рядом авторов, использующих различные методы, близкими величинами: $(0,92 - 1,38) \cdot 10^{16} \text{ г}\cdot\text{год}^{-1}$ [26], $5,6 \cdot 10^{16} \text{ г}\cdot\text{год}^{-1}$, в островных дугах $3,5 \cdot 10^{15} \text{ г}\cdot\text{год}^{-1}$ [14, 15] или $4 \cdot 10^{16} \text{ г}\cdot\text{год}^{-1}$, а в активных океанских окраинах — $9 \cdot 10^{15} \text{ г}\cdot\text{год}^{-1}$ [67]. Ежегодно в процесс гидротермальной циркуляции в осевых зонах океана вовлекается $(1,3 - 9) \cdot 10^{17} \text{ г}$ [68], или $(1,5 \pm 0,4) \cdot 10^{17} \text{ г}$ океанской воды [37]. Примерно за один млн. лет в такой системе гидротермальной циркуляции принимает участие количество воды, равное объему Мирового океана [37], или, по другим оценкам, вся вода Мирового океана прокачивается через глобальную гидротермальную систему, переходя при этом в гидротермальный флюид, за 3-8 млн. лет [16, 17]. Но, наряду с собственно гидротермальной циркуляцией в границах системы, в частности камер и зон разгрузки, следует также учитывать скорости обмена H_2O между мантией и поверхностными резервуарами [38]. По расчетам этих авторов, при гидротермальном изменении океанской коры, в особенности, плутонических пород и субдукции осадков, в верхнюю мантию ежегодно поступает $9,7 \times 10^{14} \text{ г H}_2\text{O}$. Однако скорость возвратного привноса H_2O из мантии вследствие магматизма в зонах субдукции сопоставима с массой H_2O , выделяющейся при магматизме в зонах срединноокеанических хребтов, составляя около 10% от введенных при субдукции количеств. При высокотемпературном (около $300 - 400^\circ \text{C}$) гидротермальном изменении базальтов происходит вынос ряда упоминавшихся выше компонентов, количество которых составляет от 8

до 16 % от массы породы [13, 60, 61]. Экспериментальные исследования [33, 34] свидетельствуют, что в подобных процессах при температуре 500°C существенная роль, детерминирующая вынос компонентов, принадлежит величине отношения морская вода / порода. Например, в этих условиях из базальтового стекла при отношении вода / порода равном 5 выносится 35 % изначального Mn, а при отношении около 50 — до 100% Mn. В природных динамических, циркуляционных гидротермальных системах величина отношения вода / порода обычно составляет 20:1 [26, 62].

Приведенные данные показывают, что интенсивность и экстенсивность гидротермальной деятельности в океане и, соответственно, количество поставляемых в зону седиментации компонентов контролируется масштабами подводного вулканизма, которые, как отмечалось, преимущественно детерминируются объемами новообразованной базальтовой коры. Эти процессы, главным образом, контролируются величинами скоростей спрединга осевых зон (Рис.1), в которых продуцируется основная масса океанской литосферы [19, 54, 55]. Важно подчеркнуть, что в эоцене регистрируются максимальные для кайнозоя скорости океанского спрединга (не менее, чем в 1,5 — 2 раза выше, чем олигоцене — голоцене (Рис. 2, 3), с реорганизацией осевых зон и соответствующей вулканической, гидротермальной активностью, сопровождавшихся поступлением в морскую воду гигантских количеств Ca, CO₂, Si, Mn, Fe и других компонентов.

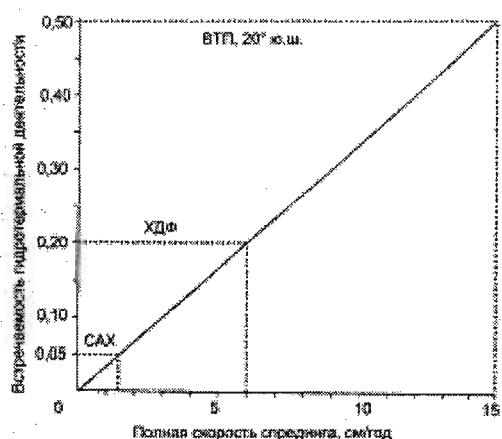


Рис. 1. Корреляция встречаемости гидротермальной активности и скорости спрединга. Осевые зоны: САХ- Срединно-Атлантический хребет, ХДФ- подводный хребет Хуан де Фука, ВТП- Восточно-Тихоокеанское поднятие, [19].

Однако, принимая в целом, с известными упрощениями, положение, что корреляция скоростей спрединга в зонах срединноокеанических хребтов и масштабов гидротермальной активности имеет ха-

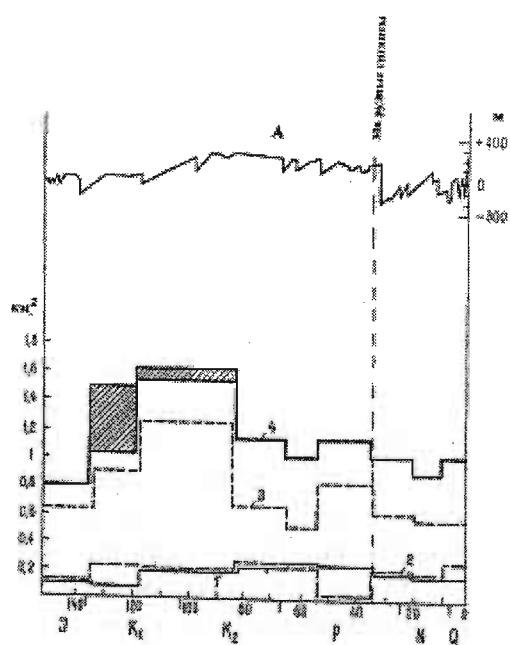


Рис. 2. Диаграмма тектонической активности Земли за последние 155 млн. л. Показаны изменения скорости наращивания океанической коры (км^2) по Атлантическому (1), Индийскому (2), Тихому океанам (3) и кумулятивная диаграмма для Мирового океана, в целом, (4). А — кривая мировых трансгрессий и регрессий [11, 65].

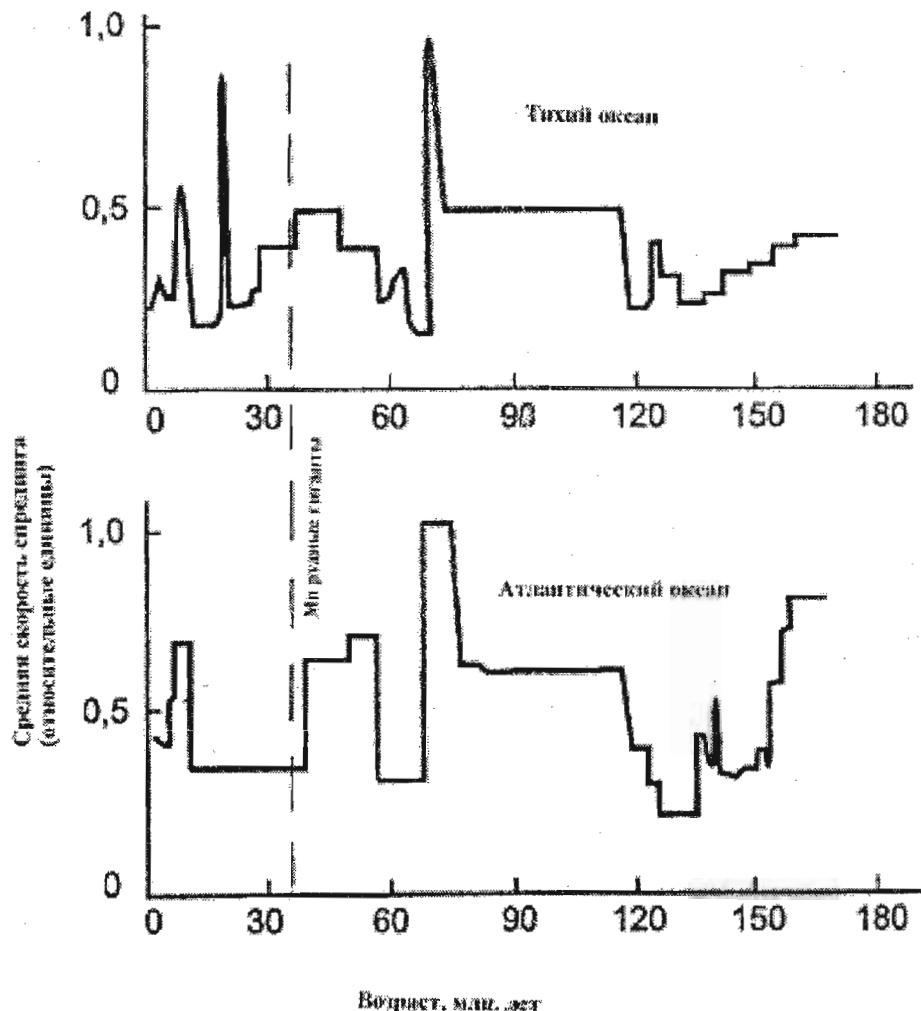


Рис. 3. Изменение средних скоростей спрединга в северной части Тихого океана (вверху) и северной части Атлантического океана (внизу) с пост-среднеюрского времени до современности [52].

рактер общей глобальной тенденции, следует отметить, что (как установлено в результате изучения ряда ключевых объектов) подобные процессы контролируются также рядом иных важнейших факторов. Прежде всего, следует подчеркнуть, что процессы выпадаивания базальтоидных материалов морской водой в широком диапазоне температур и давлений носят топохимический характер. Иными словами, при прочих равных условиях, количество выносимых компонентов определяется, главным образом, величиной реакционной поверхности твердой фазы [1]. Это положение получило подтверждение в результатах 92-го рейса Б.С. "Гломар Челленджер", DSDP, по программе которого был пробурен субширотный профиль в районе 19° ю.ш. Восточно-Тихоокеанского поднятия [42]. Научной командой данного рейса показано, что эпизоды гидротермальной активности, когда скорости накопления железорудных — марганцевых металлоносных осадков превышают современные значения в пять — десять

раз, не связаны с флюктуациями скоростей спрединга, а соответствуют периодам скачкообразного перемещения осевых зон хребтов и тектонической реорганизации дивергентных и трансформных плитных границ. В эти периоды происходило формирование обширных зон тектонического дробления, и новообразованные площади реакционных поверхностей базальтов увеличивались на много порядков [45, 46].

При гидротермальном преобразовании базальтов мировой океанской рифтовой системы (протяженностью более 70 тысяч км) и современных скоростях спрединга в океан поступает Mn: около $0,14 \cdot 10^{13} \text{ г}\cdot\text{год}^{-1}$ [68] либо $0,8 \cdot 10^{13} \text{ г}\cdot\text{год}^{-1}$ [67]. Эти величины существенно ниже недавних оценок общего гидротермального привноса: $685 \cdot 10^{13} \text{ г}\cdot\text{год}^{-1}$ [29], которые согласуются с более ранними расчетами [30]. Для сравнения, общий валовой сток Mn в Мировой океан составляет: $27 \cdot 10^{13} \text{ г}\cdot\text{год}^{-1}$ [27, 30]. Наибольшая часть Mn и Ca, находящихся в составе гидротермального шлейфа, на всех стадиях развития системы, переходит в морскую воду (до 95 -98 %), участвуя в процессе миграции наряду с экзогенными компонентами в биохимических, физико-химических преобразованиях, в частности — минералообразовании. Индикаторами их гидротермальной природы, например, Mn, могут быть аномально высокие (в районах действующих гидротерм превышающие фоновые значения до 1000 — 10 000 раз) концентрации в океанской воде и/или резко повышенные скорости аккумуляции в осадках [16, 17, 18, 21, 22, 25, 28, 48]. Например, в Тихом океане гидротермальные Mn аномалии в морской воде прослеживаются более чем на 1000 км от источника. При разгрузке гидротермального флюида и его смешении с морской водой, в зависимости от соотношений плотностей этих растворов, на океанском дне обычно формируется плавающий шлейф (плюм) [43]. Такой плюм может всплыть, подниматься на десятки, до сотен метров над морским дном до уровня нейтральной плавучести, где он образует отчетливый гидрографический слой, распространяющийся на десятки до многих тысяч километров от источника. При этом происходит разбавление гидротермального флюида морской водой, чаще всего, примерно в соотношении 1:104-105. Полупериод нахождения Fe (II) в растворе до осаждения составляет 2 — 3 минуты. Частицы оксигидроксидов железа отличаются способностью поглощения таких анионов, как HPO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , VO_4^{2-} , а также редкие земли (РЗЭ). Взвешенные формы Mn оксигидроксидов осаждаются значительно медленнее, преимущественно в нейтральной части плавающего плюма, где, как правило, происходит окисление с участием бактерий. В связи с низкой скоростью окисления, возрастание концентраций взвешенного Mn в плюме обычно происходит на отдалении, максимум, 80-150 км от гидротермального источника; 80 % гидротермального Mn осаждается на дне моря в пределах нескольких сотен километров от гидротермального поля, но оставшийся Mn находится в количествах, которые в несколько раз превышают фоновые концентрации элемента в морской воде [41]. Время нахождения собственно гидротермального Mn в морской воде составляет несколько лет, без учета биогеохимических, седimentологических трансформаций и рециклирования в ходе океанографической истории этого металла.

Отметим, что континентальный сток Mn в океан составляет: растворенный — $0,401 \cdot 10^{12} \text{ г год}^{-1}$ и взвешенный — $2,04 \cdot 10^{13} \text{ г·год}^{-1}$ [18]. Согласно сравнительно недавним оценкам общего привноса реками Mn в океан эта величина составляет: $27 \cdot 10^{13} \text{ г·год}^{-1}$ [27, 30]. Если основная часть компонентов выносится высокотемпературными гидротермальными растворами, в частности, более 60 % Mn и Ca [48], то количество этих компонентов, поступающих в океан при гальмировитических преобразованиях базальтов, достаточно ощутимо: Mn — $0,79 \cdot 10^{12} \text{ г год}^{-1}$; Ca — $(0.8\text{--}18,7) \cdot 10^{13} \text{ г·год}^{-1}$ (принимается, что подводное выветривание распространяется в этих породах до глубины 0,66 км) [36, 68]. Исследования механизма изменений базальтового стекла в палагонит и значения этих процессов для геохимического бюджета в системе взаимодействия океанская кора — морская вода показывают [63], что Mn^{2+} (93 %), Ca^{2+} (88 %) и P_2O_5 (90 %) активно, почти нацело переходят в раствор на ранних стадиях гидратации. Ежегодный годовой привнос компонентов такой природы в Мировой океан составляет: Mn^{2+} — $4,75 \cdot 10^{11} \text{ г·год}^{-1}$; Ca^{2+} — $1,60 \cdot 10^{13} \text{ г·год}^{-1}$; P_2O_5 — $4,91 \cdot 10^{11} \text{ г·год}^{-1}$ (с. 347, Табл. 6, [63]). Однако, роль подводного выветривания основных вулканических материалов океанской коры существенно выше. Наши экспериментальные исследования [1] свидетельствуют, что при таком взаимодействии в морскую воду может переходить Mn: $3 \cdot 10^{11} \text{ г·год}^{-1}$ при выщелачивании 1 км³ базальтоидных гиалокластитов и/или $1,7 \cdot 10^{12} \text{ г·год}^{-1}$ вследствие взаимодействия с ней материала турбидитного потока, например, Сагами-Ван, спускающегося из залива Сагами-Ван к Японскому проливу Тихого океана [39, 49]. Общая же масса базальтоидных вулканокластических, эдафогенных отложений, подводного элювия и суспензионных потоков, сложенных фрагментами пород океанского дна, столь велика, что за неимением иного критерия можно полагать, что она соизмерима с количеством осадков периферических областей океана.

Согласно расчетам D.P. Glasby [30], около 90 % Mn, поступающего в океан, имеет гидротермальное происхождение. Однако в целом, вследствие рассмотренных выше изменений базальтового материала, ежегодное количество Mn, вносимое в океан в растворенной форме, весьма существенно превышает $9,3 \cdot 10^{12} \text{ г·год}^{-1}$, или, как минимум, на несколько порядков больше величины континентального стока этого элемента.

2. Генезис (Модель формирования Mn руд)

Формирование гигантских марганцевых месторождений Паратетиса было связано с кардинальными событиями палеогена, к которым следует, прежде всего, отнести произошедшую у границы эоцен/олигоцен коллизию континентальных плит Евразии и Индии, активизированную импактными процессами. В данном интервале геологической истории произошла крупная структурная реорганизация системы плит и существенная активизация осевых зон Мирового океана, связанная с возрастием скоростей спрединга и генерацией колоссальных масс океанской литосферы, усилением вулканизма и гидротермальной активности. В это время устанавливается связь между Арктическим и Атлантическим оке-

анами, отмечается усиление раскола суперконтинента Гондвана и, как следствие, формирование рифтогенного пролива между Арктикой и Антартикой, начало раскрытия пролива Дрейка, возникновение Циркумантарктического кругового течения, термическая изоляция Антарктиды с образованием континентального ледового щита, изменение систем циркуляции глубинных и поверхностных вод океана, интенсификация подводных эрозионных процессов, сопровождавшиеся общим глобальным похолоданием [10, 12, 14, 15, 51]. Указанные выше периоды глобального похолодания, последовавшие после импактных событий у границы эоцен/олигоцен, с определенностью соответствуют интервалам планетарного ухудшения климата (ядерной зимы), по модели Г.С. Голицына [32].

Важнейшая роль в ряду этих событий принадлежит импактным явлениям на рубеже эоцен/олигоцен, активизировавшим развитие относительно вяло протекавших процессов плитной тектоники, а также детерминировавшим усиление развития мантийных плутонов и ассоциирующих вулканических, океанических, климатических, биологических событий.

Следствием коллизии Индии и Евразии в конце эоцена-начале олигоцена явилось возникновение системы интраконтинентальных, островодужных бассейнов Паратетиса и сокращение, в некоторых районах прекращение существования морского пролива, разделявшего Евразию и материки Гондваны. В течение одного из эпизодов этих событий (пиренейская фаза складчатости) [59] произошло эвстатическое понижение уровня Мирового океана и общее поднятие ряда регионов Альпийской складчатой зоны. Следствием этих событий явилось сокращение и обособление морских бассейнов к северу от обширного моря Тетис. В Паратетисе геологические преобразования и последовавшие изменения океанических обстановок у границы эоцен/олигоцен проявились как в относительном изменении конфигурации бассейнов, так и в смене гидрологического, гидрохимического режимов. Эти события привели к раздроблению и исчезновению ряда бассейнов Западного Паратетиса и началу активной фазы в истории развития интраконтинентальных бассейнов — как существенно обновленных морских водоемов. Средиземное море в течение всего олигоцена и большей части миоцена было связано с Мировым океаном. В ряде интраконтинентальных водоемов в раннем олигоцене регистрируется кратковременный эпизод некоторого уменьшения солености, развития аноксидных придонных обстановок с накоплением относительно мощных толщ осадков, обогащенных органическим веществом, интенсивное развитие эндемиков. Позднее устанавливаются условия более открытого моря, в котором отлагались преимущественно терригенные осадки. В конце раннего миоцена (бурдигальское время) в результате коллизии Африканской и Аравийской плит с Евразией связь Средиземного моря и Индийского океана прервалась [53].

Черносланцевые осадки являются типичными компонентами разреза раннего олигоцена Паратетиса: флишевые отложения Польских, Украинских Карпат, субменилитовые (Submenilite) и менилитовые (Menilite)

толщи [9, 47], слои Сотцка (Sotzka beds) в Словакии [40], свиты Бицзуа и Илеанда (Bizusa, Ileanda suites) в Трансильвании [20, 56]. К ним принадлежат рюпельские глины Тард (Ранне-Киселльская толща), с высоким содержанием Сорг.: 2-7 % в Большом Венгерском Палеогеновом Бассейне. Подобные отложения развиты в районах Рейнского грабена Северо-западной Европы (“Pechelbronner Schichten”). Вместе с тем, в раннем олигоцене связь бассейнов Паратетиса (Эопаратетиса [20]) с Атлантикой и соответственная миграция морской фауны в определенные интервалы времени осуществлялись через районы Рейнского грабена и/или Русской платформы, соединявшей с Восточно-Карпатским Флишевым Морем, что лишь подчеркивает общую геохимическую неустойчивость седиментации в этих водоемах. Аккумуляция Mn руд происходила в шельфовых-литоральных обстановках таких бассейнов в результате поступления глубинных, богатых Mn (II) и растворенным $C_{opr.}$ вод из аноксидных зон этих котловинных водоемов. Подобные глубинные металлоносные воды вытеснялись более плотными океанскими водами, поступавшими вследствие многоактной глобальной трансгрессии. Схематической моделью этих процессов могут служить динамика водообмена при периодическом вторжении относительно плотных атлантических вод в стагнированные котловины Балтийского моря и/или других бассейнов с черносланцевыми впадинами аноксидного режима [23, 31].

Высокие концентрации органического углерода в осадках и воде раннеолигоценовых черносланцевых бассейнов имеют изначально эндогенную природу. В областях развития мантийных плюмов и осевых зон Мирового океана эманации грандиозных количеств метана подвергались биогенной ассимиляции, биохимическому связыванию организмами, —> окислению, —> растворению в окружающей морской воде, —> конверсии в органическое вещество, —> транспортировке, —> многократному рециклиру в зонах биологической продуктивности, —> окончательному захоронению в конечном водоеме аккумуляции [43, 44, 58].

Гигантские накопления Mn руд формировались по периферии крупных аноксидных впадин по периферии палео-Черного моря (Никопольское, Большетокмакское месторождения южной Украины, Чиатурское и другие западной Грузии, залежи Варненской группы в северо-восточной Болгарии, Бинкилик в Турции). Во впадинах меньших размеров известны сравнительно небольшие месторождения Южной Словакии, Северной Венгрии. В сравнительно периферической области Восточного Паратетиса — Мангишлакском регионе Закаспия Mn рудообразование происходило по близкой схеме.

В самые ранние интервалы олигоцена (начало пшекского времени, ранний рюпель) после сравнительно небольшой регрессии последовало массированное вторжение океанских вод, обогащенных Mn, Fe, Si, P и другими компонентами изначально гидротермальной природы (в том числе РЗЭ) и биологически питательными веществами, поставлявшимися упоминавшейся выше глобальной трансгрессией.

Смена регressiveного гидрохимического режима бассейна, на чью соленость существенно влиял речной сток, обстановками, создавшимися в результате поступления океанских вод относительно высокой солености, привели к развитию плотностной стратификации водной толщи и нарушению водообмена в относительно глубоководных котловинах. Например, вертикальная циркуляция вод Черного моря крайне ограничена, что определяет границу аэрации и соответственно распространения фито- и зоопланктона, нектона, аэробных бактерий на глубине 200 м. Придонные слои, нижние горизонты водной толщи таких впадин отличались аноксидным, сероводородным режимом и полным подавлением донной жизни. Верхняя фотическая зона котловин и окружающих шельфовых бассейнов характеризовались нормальным кислородным режимом, свободным водообменом и высокой биологической продуктивностью.

В подобных придонных обстановках, благоприятствующих консервации органического вещества, в частности рыбных остатков, накапливались толщи черносланцевых осадков типа майкопской серии. Роль аноксидных впадин как резервуаров и накопителей Mn, Fe, Сорг., переходных металлов и РЗЭ, находящихся в воде открытого моря в рассеянных количествах, заключается в перекачивании и концентрировании этих компонентов. В воде таких стагнированных котловин, впадин, как правило, накапливаются гигантские количества растворенного Mn(II), во многих случаях — редкоземельных элементов. Например, в воде открытой части современного шельфового моря (Центральная Балтика) концентрация растворенного Mn в поверхностной и придонной воде соответственно составляют 0,2 и 4,1 мкг/л (ppb), Fe соответственно — 14,8 и 28,9 мкг/л [2]. В воде ряда впадин Балтики (Арконская, Борнхольмская, Гданьская, Ландсортская, Форо) с аноксидным, сероводородным режимом концентрации Mn — 700 мкг/л и Fe — 120 мкг/л [23]. Разделение Mn и Fe в воде таких впадин детерминируется связыванием Fe(II) в сульфидные фазы и их накоплением в осадках. В осадках открытого моря, как правило, происходит окисление Mn(II) → Mn(III) → Mn(IV), захоронение этих соединений в осадке, диагенетическое восстановление до Mn(II), диффузия в придонную воду и перенос до шельфовых, литоральных участков с относительно нормальным кислородным режимом. Причем карбонатные руды формировались в диагенетических условиях, нередко распространявшихся на придонные слои воды.

Таким образом, аноксидные впадины Паратетиса в раннем олигоцене выполняли функцию резервуаров — накопителей, концентрировавших переходные металлы, РЗЭ и другие компоненты, находящиеся в рассеянных количествах в воде шельфового моря. В последние, по рассмотренному выше механизму, перекачивались грандиозные количества Mn, Fe и других компонентов, принесенных в Паратетис в результате многоактной риопельской трансгрессии. Очевидно, что рудообразующая роль аноксидных котловин могла сохраняться до исчерпания ресурса относительно повышенных концентраций взвешенных и растворенных форм компонентов (в частности, Mn и Fe) в открытом шельфовом бассейне.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Крупнейшие в истории фанерозоя марганцевые раннеолигоценовые месторождения юга Украины (Никопольское и др.) и Грузии (Чиатурское и др.), а также марганцерудные накопления Мангышлака, северо-востока Болгарии и северо-запада Турции, небольшие залежи в Венгрии и Южной Словакии валяются синхронными Mn-рудными накоплениями, залегающими в основании нижнего олигоцена (рюпельский ярус Европы, или пшехский региональный ярус СНГ) на обширной территории от Центральной Европы до регионов Средней Азии. Они характеризуются общностью структурных позиций (мобильные окраины юга Евразийской плиты или склоны срединных массивов Альпийского пояса), обстановок залегания (тектонически жесткий, субплатформенный субстрат), фациальных соотношений и условий седиментации (шельф внутренних, окраинных черносланцевых бассейнов Паратетиса), литологического, минерального, химического состава руд и вмещающих отложений. В этих месторождениях заключено более 30 % мировых запасов марганцевых руд фанерозоя, или более 70 % кайнозоя .

Бассейны Паратетиса сформировались вследствие коллизии континентальных плит Евразии и Индии у границы эоцен/олигоцен в процессе общего распада Гондваны, активизированного близкими по времени импактными событиями на севере Сибирской платформы и в Северной Америке. Такое коллизионное столкновение привело в глобальной перестройке системы плит, усилинию развития мантийных плумов, активизации осевых зон Мирового океана, сопровождаемых возрастанием скоростей спрединга, продуцированием грандиозных масс океанской литосферы, вулканализмом и гидротермальной деятельностью. Глобальные походления в позднем эоцене-олигоцене, последовавшие после импактных событий у границы эоцен/олигоцен, с определенностью соответствуют интервалам планетарного ухудшения климата (ядерной зимы), по модели Г.С. Голицына. Граница эоцене и олигоцена в Паратетисе характеризовалась существенной сменой седиментационных, гидрохимических обстановок бассейнов, проявившейся в нарастании аноксидных условий.

Формирование обсуждаемых впадин является закономерным событием в истории распада Гондваны, эпизодов раскрытия — закрытия океаноподобного бассейна Тетис, зарождения и развития системы бассейнов Паратетиса и Перитетиса в свете геодинамики коллизионного режима, существенно влияющего на организацию плит.

Образование Mn-рудных месторождений происходило в период сравнительно быстрого опускания центральных областей впадин, с развитием относительно глубоководных котловинных бассейнов и накоплением в них мощных толщ черносланцевых осадков типа майкопской серии. К таким раннеолигоценовым бассейнам относятся: Черноморская впадина и обрамляющие ее прогибы, система котловинных впадин Среднего Каспия (Южно-Мангышлакский прогиб, впадина Карагие), Большой Венгерский Палеогеновый Бассейн и другие. С начала олигоцена на фоне доминирующего шельфового моря формировались быстро углубляющиеся бас-

сейны с затрудненным водообменом, повышенной биологической продуктивностью в фотической зоне и отчетливыми признаками стагнации, аноксии придонных слоев воды.

Однако своеобразие раннеолигоценовой палеогеографии Центрального и Восточного Паратетиса состояло в том, что, наряду с крупнейшим Черноморским аноксидным бассейном, в пределах этой системы существовали и другие эвксинные котловины и впадины (Южно-Словацкий бассейн, Большой Венгерский бассейн, Рионская, Квирильская впадины, Центрально-Каспийская впадина), по окраинам которых располагались сравнительно крупные Mn-рудные месторождения (Кишовце-Швабовце, Эгер-Демиен, Магышлакское, Чиятурское, Квирильское и др.), редкометальные накопления.

Приведенные выше данные свидетельствуют, что широкое региональное развитие Mn-минерализации, редкометального оруденения, интенсивного накопления кремнистых, цеолитсодержащих и богатых органическим веществом отложений контролировались раннерюпелской субглобальной трансгрессией Мирового океана. Вторгшиеся океанские воды были обогащены Mn и ассоциирующими металлами, питательными компонентами, происхождение которых связано с глобальной эндогенной активизацией Мирового океана, в частности, значительно усилившейся гидротермальной деятельностью близ границы эоцен/олигоцен.

Таким образом, аноксидные впадины Паратетиса в раннем олигоцене выполняли функцию резервуаров — накопителей, концентрировавших переходные металлы, РЭЭ и другие компоненты, находящиеся в рассейанных количествах в воде этого шельфового моря. В последние, по рассмотренному выше механизму, перекачивались грандиозные количества Mn, Fe и других компонентов, принесенных в Паратетис в результате многоактной рюпельской трансгрессии. Очевидно, что рудообразующая роль аноксидных котловин могла сохраняться до исчерпания ресурса относительно повышенных концентраций взвешенных и растворенных форм компонентов (в частности, Mn и Fe) в открытом шельфовом бассейне.

1. Варенцов И.М. Изучение выщелачивания марганца при взаимодействии основных вулканических материалов с морской водой // Геология рудных месторождений. 1970. №3. С.93-104.

2. Варенцов И.М.. Геохимические аспекты формирования железомарганцевых руд в современных шельфовых морях // Проблемы литологии и геохимии осадочных пород и руд. М.: Наука, 1975. С. 150-165.

3. Варенцов И.М. Крупнейшие марганцевые месторождения Паратетиса: следствия геодинамических и импактных событий на рубеже эоцен/олигоцен // Геология и полезные ископаемые Мирового океана. Киев. Национальная Академия Наук Украины. 2006. № 3. С. 89-91.

4. Варенцов И.М. Крупнейшие марганцевые месторождения Паратетиса: следствия геодинамических и импактных событий на рубеже эоцен/олигоцен. Положение границы эоцен/олигоцен и марганцевых руд в Паратетисе. Эruptивная активность в раннем рюпеле // Геология и полезные ископаемые Мирового океана. Киев. Национальная Академия Наук Украины. 2007. — № 2. — С. 98-106.

5. Варенцов И.М. Крупнейшие марганцевые месторождения Паратетиса: следствия геодинамических и импактных событий на рубеже эоцен/олигоцен. Часть 2.

Тектоническая позиция раннеолигоценовых Mn месторождений Паратетиса. Ранние стадии развития Mn-рудных черносланцевых бассейнов Паратетиса. Олигоценовый Черноморский бассейн. Литология олигоценовых отложений // Геология и полезные ископаемые Мирового океана. Киев. Национальная Академия Наук Украины. 2007. № 3. С. 51-66.

6. ИМ. Варенцов ИМ. Крупнейшие марганцевые месторождения Паратетиса: следствия геодинамических и импактных событий на рубеже эоцен/олигоцен. Часть 3. Метеороидные иМпактные события у границы эоцен/олигоцен: распределение импактитов в осадках бассейнов Мирового Океана; атмосферные явления, климатические изменения; активизация мантийных плумов и ассоциирующего вулканизма; активизация мантийных плумов и ассоциирующих гидротермальных систем // Геология и полезные ископаемые Мирового океана. Киев. Национальная Академия Наук Украины. 2007. № 4. С. 56-72.

7. Варенцов ИМ., Музылев Н.Г., Николаев В.Г., Ступин СИ Процессы формирования крупнейших марганцеворудных накоплений в олигоценовых бассейнах Паратетиса. Статья 1. Стратиграфия. Тектоническая позиция // Бюлл. МОИП. Отд. Геол. 2004. Т. 79. Вып. 6. С. 28-38.

8. Варенцов И.М., Музылев Н.Г., Николаев В.Т., Ступин СИ Процессы формирования крупнейших марганцеворудных накоплений в черносланцевых бассейнах Паратетиса: геодинамические следствия событий у границы эоцен/олигоцен. Статья 2. Становление бассейнов, седиментация, генезис. //Бюлл. МОИП. Отд. Геол. 2005. Т. 80. Вып. 3. С. 47-55.

9. Гавура СП., Даныш ИИ Менилитовая свита // Стратотипы меловых и палеогеновых отложений Украинских Карпат. Киев: Наук. думка. 1988. С. 96-109.

10. Зоненшайн Л.П., Савостин, Л.А. Позднемезозойские и кайнозойские геодинамические реконструкции // Океанология. Геология океана. Геологическая история океана. М. Наука. 1980. С. 380-386.

11. Зоненшайн Л.П., Хайн В.В. Изменение тектонической активности Земли за последние 150 млн. лет // Докл. АН СССР. 1989. Т. 305. № 2. С.402-405.

12. Крашенинников В.А., Ахметьев М.А. Анализ биотических, климатических и геологических событий на рубеже эоцена и олигоцена // Геологические и биотические события позднего эоцена — раннего олигоцена на территории бывшего СССР. Часть II: М.: ГЕОС, 1998. С. 176-220. (Тр. ГИН; Вып.507).

13. Курносов,В.Б. Гидротермальные изменения базальтов в Тихом океане и металлоносные отложения. М.: Наука. 1986. 252 С.

14. Лисицын А.П. История вулканизма океанов // Океанология. Геология океана. Геологическая история океана. М. Наука. 1980 а. С.278-319.

15. Лисицын А.П. Древнейшая история и эволюция океанов // Океанология. Геология океана. Геологическая история океана. М. Наука. 1980 б. С.375-380.

16. Лисицын А.П. Вклад эндогенного вещества в океансскую седиментацию // Литология на новом этапе развития геологических знаний. М.: Наука. 1981. С.20-45.

17. Лисицын А.П. Гидротермальные системы Мирового океана — поставка эндогенного вещества // Гидротермальные системы и осадочные формации срединно-океанических хребтов Атлантики. М. Наука. 1993. С. 147-245.

18. Лисицын, А.П., Гордеев, В.В., Демина, Л.Л., Лукашин, В.Н. Геохимия марганца в океане. // Известия АН СССР, Сер. Геол. 1985. № 3. С.3-29.

19. Baker,E.T., Hammond, S.R. Hydrothermal venting and apparent magmatic budget of the Juan de Fuka Ridge // Journ. Geophys. Res. 1992. V. 97, No B3. P. 3443-3456.

20. Baldi, T. Mid-Tertiary stratigraphy and paleogeographic evolution of Hungary. Academai Kiado. Budapest. 1986. 201p.

21. Bischoff, J. L, Dickson, F. W. Seawater-basalt interaction at 2000 C and 500 bars: implications for origin of seafloor heavy metal deposits and regulation of seawater chemistry // Earth and Planetary Science Letters, 1975. V. 25. P.385-397.

22. Dymond, J., Veeh, H.H. Metal accumulation rates in the Southwest Pacific and the origin of metalliferous sediments. *Earth and Planetary Science Letters*. 1975. V. 28. No. 1. P. 13-22.
23. Dyrssen D., Kremling K. Increasing hydrogen sulphide concentration and trace metal behavior in the anoxic Baltic waters // *Marine Chemistry*. 1990. V. 30. P. 193-204.
24. Edmond, J.M., Measures, C, McDuff, R.E. et al, Ridge crest hydrothermal activity and the balances of the major and minor elements in the ocean: the Galapagos data // *Earth and Planetary Science Letters*. 1979. V. 46, No. 1. P.1-18.
25. Edmond, J.M., Von Damm, K.L., McDuff, R.E., Measures, C I. Chemistry of hot springs on the East Pacific Rise and their effluent dispersal // *Nature*. 1982. V.297. No 5853. P.187-191.
26. Elderfield, H., Gunnlaugsson, E., Wakefield, S.J., Williams, P. T. The geochemistry of basalt—sea-water interactions: evidence from Deception Island, Antarctica, and Reykjanes, Iceland//*Mineralogical Magazine*. 1977. V. 41. P. 217-226.
27. Elderfield, H. Schulz, A. Mid-ocean ridge hydrothermal fluxes and the chemical composition of the ocean // *Annual Review Earth and Planetary Sciences*. 1996. V. 24. P. 191- 224.
28. German, C.R., Campbell, A.C. Edmond, J.M. Hydrothermal scavenging at the Mid-Atlantic Ridge: modification of trace element dissolved fluxes // *Earth and Planetary Science Letters*. 1991. Vol. 107. No. 1. P. 101-114.
29. German, C.R., Angel, M. V. Hydrothermal fluxes of metals to oceans: a comparison with anthropogenic discharges // *Hydrothermal Vents and Processes*. Geological Society Special Publication. 1995. No. 87. P. 365-372.
30. Glasby, G.P. Hydrothermal manganese deposits in island arcs and related to subduction processes: A possible model for genesis // *Ore Geology Reviews*. 1988. V. 4. P.145-153.
31. Glasby, G.P., Emelyanov, E.M., Zhamoida, V.A., et al, Environments of formation of ferromanganese concretions in the Baltic Sea: a critical review // *Manganese Mineralization: Geochemistry, Mineralogy of Terrestrial and Marine Deposits*. Geological Society Special Publication. No. 119. London.1997. P. 213 — 237.
32. Golitsyn, G.S., Possible climatic consequences of a large-scale nuclear conflict. In:Lawerence Livermore Laboratory Nuclear Winter Study Papers, Environmental Science and Public Policy Archives. Section II. Box 21 (202). 1987 Dec, Harvard College Library.
33. Hajash, A., Archer, P. Experimental seawater / basalt interaction: effects of cooling // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1980. V. 75. P. 1-13.
34. Hajash, A., Chandler, G. W. An experimental investigation of high-temperature interaction between seawater and rhyolite, andesite, basalt and peridotite // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1981. V. 78. P. 240-254.
35. Hardie, L.A. Secular variation in seawater chemistry: An explanation for the coupled secular variation in the mineralogies of marine limestones and potash evaporates over the past 600 m.y // *Geology*. 1996. V. 24, No.3, P. 279-283.
36. Hart, R. A model for chemical exchange in the basalt-seawater system of oceanic layer II // *Canadian Journal of Earth Science*. 1973. V. 10. P. 799-816.
37. Holland, H.D. The chemical evolution of the atmosphere and oceans. New Jersey. Princeton University Press. 1984. Ito, E., Harris, DM., Anderson, A.T. Alteration of oceanic crust and geologic cycling of chlorine and seawater // *Geochim. Cosmochim. Acta*.1983. V. 47, No. 9; P. 1613-1624.
38. Kennett, J.P. *Marine Geology*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J. 1982.
39. Kuscer, D. Tertiary formations of Zagorje // *Geol. Razpr. in procila*.1967. Vol. 10. P. 5-86.
40. Lavelle, J. W. Cowen, J.P., Massoth, G.J. A model for deposition of hydrothermal manganese near mid-ocean ridge crests // *Journal Geophysical Research*. 1992. V.97. P. 7413-7427.

41. *Leinen, M., Rea, M.K., et al.* Initial Reports, Deep Sea Drilling Project, Leg 92, V. XCII. 1986. Washington, D.C. U.S Government Printing Office.
42. *Lilley, M.D., Feely, R.A., Trefry, J.H.* Chemical and biochemtransformationsin hydrothermal plumes // Seafloor Hydrothermal Systems: Physical, Chemical, Biological, and Geological Interactions. American Geophysical Union. Geophysical Monographs. 1995. V.91. P. 369-391.
43. *Luff, L., Wallmann, K., Aloisi, G.* Numerical modeling of carbonate crustformation at cold vent sites: significance for fluid and methane budgets and chemosynthetic biological communities // Earth and Planetary Science Letters. 2004. Vol. 221. Nos. 1-4. pp. 337-353.
44. *Lyle, M., Owen, R. M., Leinen, M.* History of hydrothermal sedimentation at the East Pacific Rise, 19° S. // Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project Leg 92. U.S. Government Printing Office. Washington, D.C. 1986. Vol. 92. pp.585-596.
45. *Lyle, M., Leinen, M., Owen, R.M., Rea, D.K.* Late Tertiary history of hydrothermal deposition at the East Pacific Rise, 19° S: Correlation to volcano-tectonic events // Geophysical Research Letters. 1987. Vol.14, No.6. P. 595-598.
46. *Martini, E., Lebenzon, C.* Nannoplankton-Untersuchungen im oberen Tal der Tarcau (Ostkarpaten, Rumanien) und stratigraphische Ergebnisse //Neues Jb. Geol. Pal. Mh. 1971. pp. 552-565.
47. *Massoth, G.J., Baker, E.T., LuptonJ.E. et al.* Temporal and spatial variability of hydrothermal manganese and iron at Cleft segment, Juan de Fuca Ridge // Journal of Geophysical Research. 1994. V.99, No. B3. P.4905-4923.
48. *Menard, H. W.* Marine geology of the Pacific. McGraw-Hill, New York, N.Y. 1964. 271 pp.
49. *Mottl, M.J., Holland, H.D.* Chemical exchange during hydrothermal alteration of basalt by seawater—1. Experimental results for major and minor components of seawater//Geochimica et Cosmochimica Acta. 1978. V. 42. P. 1103-1115.
50. *Owen, R.M., Rea, D.K.* Sea-floor hydrothermal activity links climate to tectonics: The Eocene carbon dioxide greenhouse // Science. 1985. V. 227. No. 4683. P.166-169.
51. *Rich, J., Johnson, G.L., Jones, J., Campsie, J.* A significant correlation between fluctuations in seafloor spreading rates and evolutionary pulsation // Paleoceanography. 1986. V. 1.No. 1.P. 85-95.
52. *Rogl, F.* Mediterranean and Paratethys. Facts and hypotheses of an Oligocene to Miocene paleogeography (Short overview) // Geologica Carpathica. Bratislava. 1999. Vol. 50. No. 4. P. 339-349.
53. *Rona, P.A.* Hydrothermal mineralization at seafloor spreading centers.// Earth-Science Reviews, 1984. Vol. 20, P. 1-104.
54. *Rona, P. A.* Hydrothermal mineralization at oceanic ridges. Canadian Mineralogist //1988.Vol.26. P. 431-465.
55. *Rusu, A.* Stratigraphie des depots oligocenes du Nord-Ouest de Transylvanie (Region de Treznea, Hida, Poiana Blenchii). Ann. Instit. Geol. Geoph., 1977. Vol. 51, 233 pp.
56. *Sandberg, P.A.* An oscillating trend in Phanerozoic non-skeletal carbonate mineralogy //Nature. 1983 V. 305, P. 19-22.
57. *Sarkar, A., Sarangi, S., Ebihara, M., et al.,* Carbonate geochemistry across the Eocene/Oligocene boundary of Kutch western India: implication to oceanic Or-poor conditions and foraminiferal extinction. // Chemical Geology. 2003. Vol. 201. No. 3-4. pp.281-293.
58. *Schwan, W.* The world wide active Middle/Late Eocene geodynamic episode with peaks at ± 45 and $\pm .37$ m.y., and implications and problems of orogeny and sea-floor spreading//Tectonophysics. 1985. Vol. 115. No. 3A. P. 197-234.
59. *Seyfried, W.E., Mottl, M.J., Bischoff, J.L.* Seawater/basalt ratio effects on the chemistry and mineralogy of spilites from the ocean floor //Nature 1978. Vol.75. No.5677. P. 211-213.

60. *Seyfried, W.E., Berndt, M.E., Seewald, J.S.* Hydrothermal alteration processes at mid-ocean ridges: constraints from diabase alteration experiments, hot-spring fluids and composition of the oceanic crust // Canadian Mineralogists. 1988. V. 26. P.787-804.
61. *Spooner, E.T.C., Fyfe, W.S.* Sub-seafloor metamorphism, heat and mass transfer // Contributions to Mineralogy and Petrology. 1973. Vol. Vol. 42. P. 287-304.
62. *Staudigel, H., Hart, S.R.* Alteration of basaltic glass: Mechanisms and significance for the oceanic crust-seawater budget // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1983. Vol. 47. P.337-350.
63. *Thompson, G.* Hydrothermal fluxes in ocean // Chemical Oceanography. 1983. New York. Academic Press. V.8. P.271-237.
64. *Vail, P.R., Mitchum, R.M., Thompson, S.* Seismic stratigraphy and global changes of sea-level // American Association of Petroleum Geologists Memoir. 1977. Vol. 26, P. 83-97.
65. *Varentsov I.M.* Genesis of the eastern Paratethys manganese ore giants: Impact of events at the Eocene/Oligocene boundary. Ore Geology Reviews. 2002. Vol. 20, Nos. 1-2. P.65-82.
66. *Wedepohl, K.H.* Spilitization in the ocean crust and seawater balances // Fortschritte Mineralogie, 1988. V. 66, No. 2, P.129-146.
67. *Wolery,T.J., Sleep, N.H.* Hydrothermal circulation and geochemical flux at midocean ridges // The Journal of Geology. 1976.V.84. No. 3. P. 249-275.
- 68 Zhang, M., O'Reilly, S.Y., Hronsky, J., Griffin, W. Flood basalts and metallogeny: the lithospheric mantle connection // Earth-Science Rewires. 2008. Vol. 86. No. 1-4. P.154-174.

Інтенсивність гідротермальної діяльності і, відповідно, кількість компонентів, які постачаються в зону седиментації, контролюються масштабами підводного вулканізму, що визначаються об'ємами новоствореної базальтової кори. За пізнього еоцену до межі з олігоценом реєструються максимальні для кайнозою швидкості спредингу океанічного дна, з реорганізацією осьових зон і відповідною вулканічною та гідротермальною активністю з супровідним надходженням у морську воду гіганської кількості Ca, CH₄, CO₂, Si, Mn, Fe і асоціюючих компонентів.

Нагромадження Mn руд відбувалося в шельфових-літоральних обстановках басейнів Паратетису в результаті надходження глибинних вод, багатих на Mn (II) і розчинний C_{opr}., з аноксидних зон уловинних водойм. Ці глибинні води із вмістом переважно компоненти гідротермальної природи, витіснялися океанськими водами більшої густини, які надходили внаслідок багатоактної глобальної рюпельської трансгресії.

The scale of oceanic hydrothermal activity and amount of components supplied into the zone of sedimentation are determinated with volume of the neoformed oceanic lithosphere. It is significant that in the interval from Late Eocene to the Eocene/Oligocene boundary were registered the highest in Cenozoic spreading rates: exceeded to over two times the Oligocene-Holocene valutes. The processes was followed by the flux into ocean huge amount of Mn, Fe and the associated components. The Mn ore accumulation occurred in the shelf-littoral Paratethys basins as a result of supply of deep waters, rich in Mn from anoxic cattle-like basins. These metal-bearing waters were displaced by the more dense oceanic waters invaded by the subglobal Rupelian transgression.