

Российская академия наук  
Уральское отделение  
Коми научный центр

**Я. Э. Юдович, М. П. Кетрис**

**ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ  
ГЕОХИМИИ МАРГАНЦА**

Сыктывкар, 2013

УДК 550.4

**Юдович Я. Э., Кетрис М. П.** Основные закономерности геохимии марганца. – Сыктывкар: Коми НЦ УрО РАН, 2013. 40 с.

В препринте излагаются основные выводы подготовленной к печати монографии «Геохимия марганца».

На основании статистической обработки около 1400 выборочных средних, отвечающих около 92 тыс. анализов, оценены кларки марганца и марганцевого модуля ( $MM = Mn/Fe$ ) для основных групп горных пород, включающих гипербазиты, базиты, средние, кислые и щелочные магматические породы; гидротермалиты; изохимические метаморфиты, метасоматиты; терригенные, кремнистые, карбонатные, углеродистые (угли и черные сланцы), конкреционные, фосфатные и эвапоритовые осадочные породы. Выполненная работа позволила сделать ряд выводов, в том числе и таких, которые требуют определенной ревизии прежних оценок.

**Yudovich Ya. E., Ketris M. P.** Main Patterns in Manganese Geochemistry – Syktyvkar: Komi Sci. Centre Ural. Div., Russian Acad. Sci. 2013. 40 pp.

The preprint refers to accomplished monograph entitled as «Geochemistry of Manganese».

Based on statistical processing of ~1400 sample averages (from ~92,000 analyses), new estimations of World averages (Clarke values) for Mn and Mn module ( $MM = Mn/Fe$ ) have been calculated for main rock groups. These include hyperbasites, basites, mesites, acidites and alcaly igneous rocks; hydrothermalites, metamorphites and metasomatites, and some lithologies, such as terrigenous, cherty, carbonates, concretions, phosphates and carbonaceous biolithes – coals and black shales. The calculations allow to perform some new conclusions in Mn-geochemistry.

Рецензенты

к. г.-м. н. Г. Н. Лысюк, к. г.-м. н., доцент Э. С. Щербаков

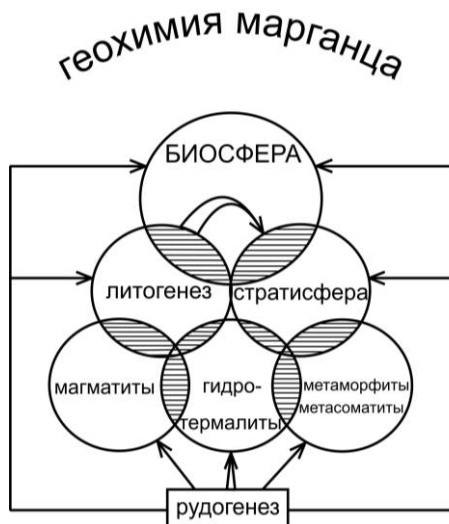
Члены редколлегии

ISBN 0000000000

© Я. Э. Юдович, М. П. Кетрис, 2013  
© Коми научный центр УрО  
Российской АН, 2013

## Предисловие

В 2013 г. в Лаборатории литологии и геохимии осадочных формаций Института геологии Коми научного центра Уральского отделения РАН подготовлена к печати крупная монография «Геохимия марганца». В этой книге четыре части: (1) Марганец в эндогенных образованиях (магматических горных породах, гидротермалитах, метаморфитах и метасоматитах); (2) марганец в биосфере (в живом и органическом веществе, в почвах, корах выветривания, водах и осадках); (3) марганец в горных породах стратисферы (терригенных и вулканогенных, кремнистых, карбонатных, конкреционных, фосфатных, эвапоритовых, а также в углеродистых биолитах – углях и черных сланцах); (4) марганец как индикатор процессов литогенеза (топо-, динамо- и гидрофаций седиментогенеза, а затем – диагенеза). Четвертая часть монографии не оригинальна – в ней кратко реферируются результаты, уже ранее опубликованные авторами (в частности, в книге-2011 «Геохимические индикаторы литогенеза» [25]), но результаты первых трех частей в основном являются новыми – итогом статистической обработки весьма значительного количества определений марганца в геологических объектах. В настоящем препринте излагаются только основные выводы указанных четырех частей монографии.



**Рис. 1.** Концептуальная схема геохимии марганца, показанная с помощью кругов Эйлера.

Заштрихованы области предметно-логических перекрытий.

они имеют обширные области предметно-логических перекрытий (что создает известные трудности классификации собранных материалов) – рис. 1.

Необходимо заметить, что объекты и процессы в геохимии вообще, и в геохимии марганца в частности, отнюдь не разделены пропастью. В действительности

## 1. Методика работы

Монография «Геохимия марганца» основана на обработке около 92 тыс. химических анализов горных пород (и меньше – руд), в которых содержание марганца выдавалось в форме MnO и реже в форме Mn. И лишь в анализах руд иногда определяют и форму MnO<sub>2</sub>; в таких случаях мы производили пересчет на MnO. Важнейшим параметром в геохимии марганца является **марганцевый модуль**, который со времен Й. Фогта традиционно вычисляют не в оксидной, а в атомной форме  $MM = Mn/Fe$ . Поэтому нам пришлось аналитические данные, выданные в обычном силикатном анализе в виде MnO, FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – для вычисления MM пересчитывать на Mn и Fe.

Данные силикатного анализа обрабатывались по методике *литохимии* [31], основу которой составляет химическая классификация, представленная в табл. 1–3.

Таблица 1

### Химическая классификация осадочных горных пород

Типы	Подтипы	Классы
<b>Силиты</b> ГМ <0.30	Силиты <i>Псевдосилиты</i> – MgO>3%	Гипер-, супер-, нормо-, миосилиты
<b>Сиаллиты и сиферлиты</b> ГМ = 0.31–0.55	Сиаллиты и сиферлиты <i>Псевдосиаллиты и псевдосиферлиты</i> – MgO>3%	Гипо-, нормо-, супер-сиаллиты и сиферлиты
<b>Гидролизаты</b> ГМ>0.55	Гидролизаты <i>Псевдогидролизаты</i> – MgO>3%	Гипо-, нормо-, супер-, гипергидролизаты
<b>Алкалиты</b> Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O >8 %		Na, K
<b>Карбонатолиты</b> CO <sub>2</sub> >20 %	Ca+Mg+Fe+Mn Na	Ca, Mg, Ca-Mg, Mg(Fe), Ca-Fe-Mg-Mn и др.
<b>Эвапориты</b> SO <sub>3</sub> >20 % Cl, Br, J, F >20 % NO <sub>3</sub> >37 % B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> >20 %	Сульфатолиты Галолиты Нитратолиты Боратолиты	Ca, Mg, K, Na, Ba, Sr Na, K, Mg, Ca Na, K Na, K, Mg, Ca
<b>Фосфатолиты</b> P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> >20 %		Ca, Al, Fe
<b>Сульфидолиты</b> S >20 %		Fe, Cu, Zn и др.
<b>Кахитолиты</b> C <sub>орг</sub> >15%		O, H, N
<b>Аквалиты</b> H <sub>2</sub> O >20 %		

Таблица 2

«Сиаллитовый стандарт» – подразделения сиаллитов  
и сиферлитов

Класс	ГМ	ТМ	ЖМ*	ФМ	НКМ	АМ	ЦМ
Гипо-	0.30–0.33	≤0.030	≤0.30	≤0.10	≤0.20	<0.20	<0.30
<b>Нор-мо-</b>	<b>0.34–0.48</b>	<b>0.030–0.070</b>	<b>0.30–0.55</b>	<b>0.11–0.20</b>	<b>0.21–0.40</b>	<b>0.20–0.35</b>	<b>0.30–1.50</b>
Супер-	0.49–0.55	0.071–0.100	0.56–0.70	0.21–0.25	0.41–0.45	0.36–0.40	1.51–3.00
Гипер-	нет	>0.100	0.71–0.75	>0.25	>0.45	>0.40	>3.00

\* только для сиаллитов

Таблица 3

Градации хемотипов, не являющихся сиаллитами  
или сиферлитами

Класс	ГМ	ТМ	ЖМ	ФМ	НКМ	АМ	ЦМ
Силиты							
Гипо- (мио)	0.20–0.30	≤0.020	≤0.20	≤0.03	≤0.20	≤0.05	≤0.20
<b>Нор-мо-</b>	<b>0.11– 0.20</b>	<b>0.21– 0.80</b>	<b>0.21– 0.70</b>	<b>0.04– 0.10</b>	<b>0.21– 0.50</b>	<b>0.06– 0.20</b>	<b>0.21– 0.80</b>
Супер-	0.051– 0.10	0.081– 0.120	0.71– 1.0	0.11– 0.15	0.51– 0.70	>0.20	0.81– 2.50
Гипер-	≤0.05	>0.120	>1.0	>0.15	>0.70	нет	>2./50
Гидролизаты							
Гипо-	0.56– 0.85	≤0.030	≤0.30	≤0.15	≤0.05	≤0.15	≤0.20
<b>Нор-мо-</b>	<b>0.86– 2.0</b>	<b>0.031– 0.100</b>	<b>0.31– 1.00</b>	<b>0.16– 1.00</b>	<b>0.06– 0.30</b>	<b>0.16– 1.00</b>	<b>0.20– 1.5</b>
Супер-	2.1–10	0.101– 0.150	1.01– 2.00	1.01– 2.00	0.31– 0.40	1.01– 3.00	1.51– 2.0
Гипер-	>10	>0.150	>2.00	>2.00	>0.40	>3.00	>2.0
Алкалиты							
Гипо-		≤0.010	≤0.10	≤0.05	≤0.30	≤0.10	≤0.10
<b>Нор-мо-</b>		<b>0.011– 0.050</b>	<b>0.11– 0.40</b>	<b>0.06– 0.20</b>	<b>0.31– 0.70</b>	<b>0.11– 0.40</b>	<b>0.11– 1.0</b>
Супер-		0.051– 0.100	0.41– 0.50	0.21– 0.30	0.71– 1.00	0.41– 0.60	1.01– 3.0
Гипер-		>0.100	>0.50	>0.30	>1.00	>0.60	>3.0

Примечание: формулы модулей

ГМ – гидролизатный модуль	$iO_2+Al_2O_3+Fe_2O_3+FeO+MnO)/SiO_2$
ТМ – титановый модуль	$TiO_2/ Al_2O_3$
ЖМ – железный модуль	$(Fe_2O_3+FeO+MnO)/ (TiO_2+Al_2O_3)$
ФМ – фемический модуль	$(Fe_2O_3+FeO+MnO+MgO)/ SiO_2$
НКМ – модуль нормированной щелочности	$(Na_2O+K_2O)/ Al_2O_3$
АМ – алюмокремниевый модуль	$Al_2O_3/ SiO_2$
ЩМ – щелочной модуль	$Na_2O/K_2O$

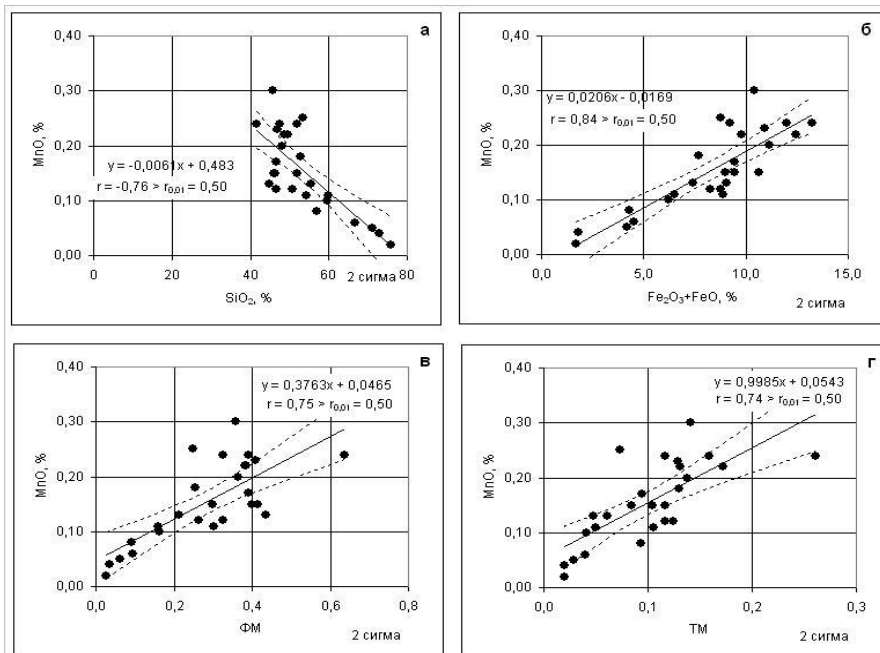
Все расчеты выполнялись в офисной программе электронных таблиц *Excel* в рамках специального алгоритма – так называемого «Стандарта-ЮК», детальное описание которой можно найти как в монографии «Основы литохимии» [31], так и на сайте [www.lithology.ru](http://www.lithology.ru). Администратор сайта Т. А. Ситников внес в «Стандарт-ЮК» полезные усовершенствования. Занесенные в эксельные таблицы выборки силикатных анализов с рассчитанными петрохимическими модулями подвергались статистической обработке, включающей два вида расчетов:

(а) для содержаний марганца (MnO), железа ( $Fe_2O_3+FeO$ ) и марганцевого модуля (ММ) строились частотные графики и вычислялись медианные значения ( $Me$ ) и оценки среднего стандартного отклонения медианы ( $S_{Me}$ ) – по образцу того, как это было сделано нами при расчете кларков черных сланцев и углей [31–34];

(б) для марганца (MnO) и марганцевого модуля (ММ) вычислялись оценки парных коэффициентов корреляции ( $r$ ) и уравнений регрессии на все другие компоненты и петрохимические модули.

При статистической обработке аналитических данных мы считали корреляцию значимой только на уровнях не хуже 0.01 и 0.05; например,  $r_{0.01}$  – это обозначение коэффициента корреляции на уровне значимости 0.01, т. е. с 99%-ной «надежностью». Более слабые корреляции нами не рассматривались во избежание получения малодостоверных геохимических выводов.

На корреляционных графиках (рис. 2) нанесены уравнения регрессии с «двухсигмовым» доверительным интервалом [20]; он строился с помощью специальной утилиты (отсутствующей в лицензионной программе *Excel*), разработанной Т. А. Ситниковым [17].



**Рис. 2.** Типовой пример корреляционного графика.

Корреляции марганца в палеозойских вулканических и гипабиссальных породах Байдарацко-Минисейского района Полярного Урала.

ФМ, ТМ – петрохимические модули [31]: фемический и титановый (см. с. 00).

Надпись «2 сигма» в правом нижнем углу графика означает, что доверительный интервал для уравнения регрессии (пунктир около прямой регрессии) вычислен для двух «сигм» – квадратичных отклонений.

## 2. Статистическая оценка кларков марганца

После пионерных работ Й. Фогта еще в 19-м в., введшем в геохимическую литературу такую важную константу как марганцевый модуль Mn/Fe, кларки марганца в магматических породах оценивались всеми крупнейшими геохимиками 20-го в: самим Ф. Кларком, В. И. Вернадским, А. Е. Ферсманом и А. П. Виноградовым. Однако накопление аналитических данных требовало уточнения полученных ранее цифр – в первую очередь, по осадочным породам, которым в прежних работах уделяли недостаточное внимание (и количество анализов осадочных пород длительное

время было несопоставимо малым по сравнению с магматическими).

В 1976 г. К. Ведеполь в докладе на Сиднейском Международном симпозиуме оценил кларки марганца по всем имевшимся тогда данным [40]. Важной особенностью подсчетов Ведеполя явился учет разных генотипов горных пород. Так, вместо одной прежней оценки для «сланцев» Ведеполь дал две цифры – для нормальных глинистых сланцев с  $C_{орг} < 1 \%$ , и для «битуминозных», т.е. для пород, которые принято называть «черными сланцами». Содержания в «сланцах» Mn и значения марганцевого модуля (ММ) оказались совершенно различными: соответственно 600 и 150 г/т, 0.013 и 0.008. Аналогично, из песчаников были вычленены граувакки, гораздо более богатые марганцем (690 г/т), нежели прочие (310–488 г/т). Накопленные данные позволили К. Ведеполью дать оценки и для океанских пелагических осадков, которые оказались резко обогащенными марганцем (6250 г/т Mn в Тихом и 3680 г/т – в Индийском и Атлантическом океанах).

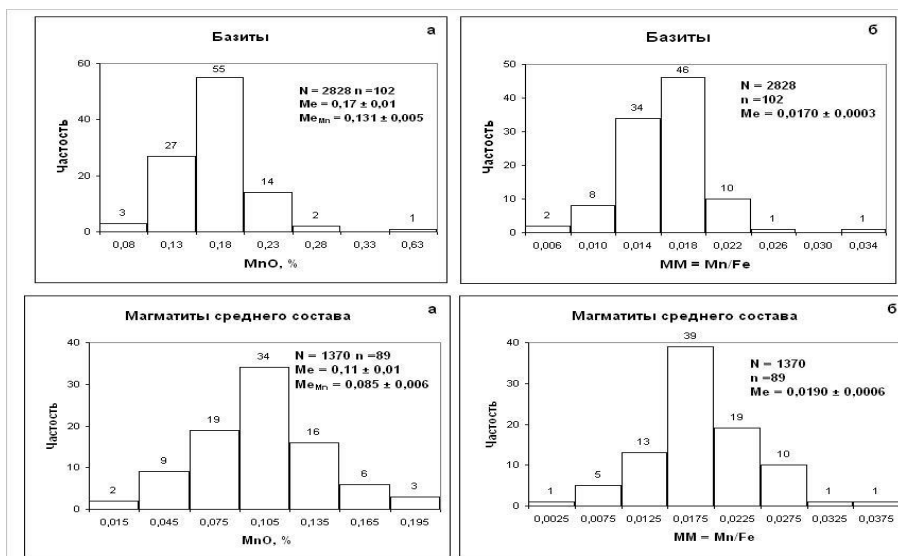
Следующим крупным шагом в кларковой геохимии марганца явилась работа коллектива А. Б. Ронова [15], в которой впервые появились оценки кларков для таких пород, как кремнистые и эвапоритовые.

Наиболее поздними оценками кларков марганца являются цифры в получившем широкую известность «Компендиуме» американского геохимика Ж. Ли [38].

Однако бурный прирост аналитической информации в конце прошлого и начале нынешнего Миллениума позволяет предложить новые оценки кларков марганца, с большим вниманием к составу пород стратисферы. В отличие от наших предшественников, при обработке статистических совокупностей мы оценивали кларк не как среднее арифметическое, а как среднее медианное, поскольку (особенно при небольших выборках) на оценку среднего арифметического сильно влияют единичные экстремальные содержания (геохимические аномалии). Например, в 1976 г., собрав более 19400 анализов, Р. Лемэтр [37] оценил средний химический состав 38 групп магматических горных пород. Однако наша статистическая обработка этих данных [29] показала роковой изъян простого арифметического (а не медианного) усреднения: при такой процедуре экстремальные цифры резко искажают средние значения. Например, без двух аномальных цифр (дуниты, MnO 0.71 % и перидотиты, 0.41 %) значение ММ в гипербазитах получится вдвое пониженным против кларка земной коры. Другой показательный пример – оценка кларка марганца в кремнистых по-



родах. А. Б. Роновым и сотр. в работе 1990 г. [15]; для кремнистых пород континентов дана цифра 0.292 % MnO (= 0.22 % Mn), а для кремнистых осадков 1-го сейсмического слоя океана – 0.298 % MnO (= 0.23 % Mn). Однако наша оценка кларка марганца в силицитах получилась гораздо более низкой –  $0.077 \pm 0.017$  %. Дело в том, что при значительной дисперсии содержаний Mn в силицитах<sup>1</sup>, наличие в совокупности сильных аномалий завышает оценку кларка в форме среднего арифметического; поэтому наша оценка кларка Mn в форме медианы представляется более достоверной.



**Рис. 3.** Пример частотной гистограммы, использованной для расчета кларков марганца: марганец в магматитах основного и среднего состава.

В расчетах мы применяли ту же методику, которая была использована в оценках кларков черных сланцев и углей [32–34; 36]. Среднее квадратичное отклонение медианы  $\sigma_{Me}$  вычисляли по формуле  $\sigma_{Me} = (Q_3 - Q_1) / 2\sqrt{n}$ , где  $Q_3$  и  $Q_1$  – третья и первая квартили частотного распределения, а  $n$  – число анализов. В наших рас-

<sup>1</sup> обусловленной тем обстоятельством, что вулканогенно-осадочные месторождения марганца размещаются, как правило, в кремнистых толщах (например, [4, 13]).

четах  $n$  означало число выборочных средних, нанесенных на частотную гистограмму. Пример таких диаграмм показан на рис. 3.

Всего нами собрано и статистически обработано около 1400 выборочных средних, что соответствует примерно 92 тыс. анализам горных пород (табл. 4).

Таблица 4

Медианные содержания марганца в главных типах горных пород ( $Me \pm 1 s_{Me}$ )

Материал	Число выбо-рок	Число анали-зов	MnO. %	Mn. %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + FeO. %	MM = Mn/Fe
Гипербазиты	26	3599	0.170 ± 0.013	0.131 ± 0.010	11.74 ± 0.98	0.0150 ± 0.0011
Базиты	102	2828	0.170 ± 0.007	0.131 ± 0.005	10.27 ± 0.28	0.0170 ± 0.0003
Магматиты среднего состава	89	1370	0.110 ± 0.007	0.085 ± 0.006	5.79 ± 0.25	0.0190 ± 0.0006
Магматиты кислого состава	158	3502	0.050 ± 0.004	0.039 ± 0.003	2.70 ± 0.15	0.0190 ± 0.0008
Магматиты щелочного состава	28	417	0.120 ± 0.025	0.092 ± 0.019	3.34 ± 1.40	0.0235 ± 0.0020
Гидротермали-ты	84	1496	0.285 ± 0.008	0.219 ± 0.006	9.03 ± 1.75	0.0245 ± 0.0022
Метаморфиты	75	1454	0.120 ± 0.013	0.092 ± 0.010	7.03 ± 0.52	0.0170 ± 0.0011
Метасоматиты	96	1077	0.100 ± 0.014	0.077 ± 0.010	5.12 ± 0.85	0.0180 ± 0.0013
Алевропесча-ные породы	92	8862	0.070 ± 0.006	0.054 ± 0.005	3.93 ± 0.19	0.0210 ± 0.0016
Алевроглини-стые породы	81	5969	0.080 ± 0.009	0.062 ± 0.007	5.97 ± 0.27	0.0155 ± 0.0021
Кремнистые породы	120	1972	0.100 ± 0.022	0.077 ± 0.017	8.05 ± 1.67	0.0180 ± 0.0023
Карбонатные породы	82	5529	0.110 ± 0.018	0.085 ± 0.014	1.60 ± 0.16	0.0917 ± 0.0164
Конкреции	67	672	0.460 ± 0.080	0.354 ± 0.062	11.98 ± 2.88	0.0290 ± 0.0093
Черные сланцы	87	1779	0.100 ± 0.012	0.077 ± 0.009	4.96 ± 0.49	0.0180 ± 0.0054
Каменные угли	130	28978	0.0091 ± 0.0008	0.0070 ± 0.0006		
Бурые угли	82	23060	0.0130 ± 0.0006	0.0100 ± 0.0005		

Выполненная работа позволяет сделать несколько выводов, в том числе и таких, которые требуют определенной ревизии прежних оценок. Рассмотрим полученные результаты по крупным группам эндогенных и экзогенных горных пород.

### 3. Магматические горные породы

**Гипербазиты.** Модальные содержания MnO попадают в интервал 0.10–0.20 %, а общее медианное содержание ( $\pm 1 s_{Me}$ ) составляет  $0.17 \pm 0.01$  %, что соответствует среднему содержанию Mn =  $0.13 \pm 0.01$  %. Эта цифра совпадает с оценкой кларка Ж. Ли для «океанической коры» (1300 г/т), но выше кларка К. Ведеполя для гипербазитов (1050 г/т). При медианном содержании Fe =  $8.45 \pm 0.77$  %, кларковое значение марганцевого модуля составляет  $MM = 0.016 \pm 0.001$ . И это значение в точности совпадает с цифрами Ж. Ли для океанической коры и верхней мантии, а также К. Ведеполя – для гипербазитов.

**Базиты.** Модальное содержания MnO попадает в интервал 0.15–0.21 %, а общее медианное содержание ( $\pm 1 s_{Me}$ ) составляет  $0.17 \pm 0.01$  %, что соответствует среднему содержанию Mn =  $0.13 \pm 0.01$  %. Таким образом, неожиданно кларк марганца в базитах оказывается таким же, как в гипербазитах. Однако, в отличие от последних, эта оценка ниже оценки кларка Ж. Ли для «базальтов» (1550 г/т), Р. Лемэтра для основных пород (0.15 %) и ближе к оценке К. Ведеполя для «габбро» (1390 г/т). При медианном содержании Fe =  $7.71 \pm 0.21$  %, кларковое значение марганцевого модуля составляет  $MM = 0.017 \pm 0.0003$ . Это значение ниже кларка Ж. Ли для «базальтов», но в точности совпадает с оценкой значения MM для «верхней континентальной коры», с цифрой К. Ведеполя для «габбро» и близко к цифре, получаемой при обработке данных Р. Лемэтра (0.016).

**Породы среднего состава.** Необходимо отметить характерную особенность пород среднего состава – их несамостоятельный, промежуточный характер между породами кислыми и основными. Это особенно ярко проявлено в грандиозном Охотско-Чукотском вулканогенном поясе [9], где «чистых» андезитов сравнительно немного, а преобладают либо андезибазальты, либо андезидациты (те и другие – либо нормальные, либо в разной степени подщелоченные), а среди интрузивных – не столько диориты или сиениты, сколько гранодиориты или граносиениты. Это обстоятельство затрудняет статистическую обработку (не всегда понятно – куда отнести тот и ли иной анализ). Модальные содер-

жания MnO попадают в узкий интервал 0.10–0.12 %, а общее медианное содержание ( $\pm 1 s_{Me}$ ) составляет  $0.11 \pm 0.01$  %, что соответствует среднему содержанию Mn =  $0.085 \pm 0.01$  %. Хотя это заметно ниже оценки кларка Ж. Ли и К. Ведеполя для «андезитов» (1100 и 1160 г/т), и ниже цифры Р. Лемэтра для пород среднего состава (0.12 %) но при медианном содержании Fe =  $4.47 \pm 0.19$  %, кларковое значение марганцевого модуля составляет MM =  $0.019 \pm 0.001$ , что совпадает с цифрой Ж. Ли для «андезитов», и оценкой Р. Лемэтра (0.020), но гораздо ниже соответствующей цифры К. Ведеполя (0.025). Всё это позволяет думать, что оценка Ведеполем величины MM для пород среднего состава была завышена.

**Породы кислого состава.** Модальные содержания MnO попадают в широкий интервал 0.02–0.06 %, а общее медианное содержание ( $\pm 1 s_{Me}$ ) составляет  $0.050 \pm 0.004$  %, что соответствует среднему содержанию Mn =  $0.039 \pm 0.003$  %. Это в точности соответствует оценке кларка Ж. Ли для «гранитов» (390 г/т) и такой же (!) оценке К. Ведеполя для «гранодиоритов», но не имеет ничего общего с цифрой, получаемой по данным Р. Лемэтра (0.08 %). При медианном содержании Fe =  $2.05 \pm 0.11$  %, кларковое значение марганцевого модуля составляет MM =  $0.019 \pm 0.001$ . И это значение почти совпадает с цифрой Ж. Ли для гранитов (0.018), и с цифрой Р. Лемэтра (0.020), но гораздо выше соответствующей цифры К. Ведеполя (0.015). Вновь приходится усомниться в достоверности оценки К. Ведеполя.

**Щелочные породы.** К сожалению, собранные нами материалы по петрохимии щелочных пород оказались весьма скудными. Дисперсия содержания MnO оказалась настолько значительной, что потребовала применения логарифмического масштаба на частотной гистограмме; модальные содержания MnO попадают в широкий интервал 0.05–0.20 %, а общее медианное содержание ( $\pm 1 s_{Me}$ ) составляет  $0.12 \pm 0.03$  %, что соответствует среднему содержанию Mn =  $0.092 \pm 0.02$  %. Ввиду малой статистики, эту цифру мы не можем считать полноценной оценкой кларка щелочных пород. Во всяком случае, она гораздо ниже цифр К. Ведеполя для трахитов (1240 г/т), фонолитов и нефелиновых сиенитов (1470 г/т). При медианном содержании Fe =  $3.93 \pm 1.03$  %, кларковое значение марганцевого модуля составляет MM =  $0.024 \pm 0.002$ , что хотя и выше наших цифр для всех остальных магматических пород, но существенно ниже цифр К. Ведеполя для названных выше щелочных эффузивов (0.034) и интрузивов (0.047–0.045). Данные Р. Лемэтра позволяют дать отдельную оценку для двух групп

щелочных и субщелочных пород – основного и среднего состава. При равенстве средних содержаний Mn (0.19 и 0.20 %), но при значительно большей железистости первых, соответствующие оценки величины ММ получаются совершенно различными: 0.017 и 0.036. В целом же несомненно, что при формировании натровых щелочных пород происходит сильное отделение марганца от железа.

Основные выводы по геохимии марганца в магматических горных породах сводятся к следующему.

(а) Наиболее важной чертой геохимии марганца в магматическом процессе (при любом тренде магматической дифференциации) является тесная корреляция Mn–Fe, обусловленная изоморфизмом Mn(II) и Fe(II) в темноцветных минералах.

(б) Корреляция Mn–Fe порождает стабильность марганцевого модуля  $MM = Mn/Fe$ , средние значения которого по типам магматических пород являются своеобразными геохимическими константами (кларками ММ) с относительно малой дисперсией. Поэтому всякое увеличение дисперсии величины ММ, сопряженное с появлением аномально низких или аномально высоких значений ММ для данного типа пород служит сигналом о неоднородности изучаемой совокупности анализов [29]. Либо совокупность гетерогенна (неправомерно объединены разнородные образования), либо магматические породы подверглись наложенным процессам с селективным выносом или привносом марганца (вынос или привнос железа происходит гораздо реже – и только в восстановительной среде).

(в) В базитах и гипербазитах часто фиксируются корреляции (MnO, ММ) – MgO, а также (MnO, ММ) – MgO/CaO, скорее всего отражающие процессы флюидной магматической дифференциации [12]. При этом для марганца корреляция обычно прямая, а для марганцевого модуля – обратная. Это значит, что по мере падения магнезиальности расплавов, кристаллизуются породы, всё более бедные марганцем, со сдвигом отношения Mn/Fe в пользу марганца. Однако реальные магматические процессы значительно сложнее этой простой схемы, поскольку нередко наблюдается изменение указанных корреляций на противоположные, что может быть обусловлено разными механизмами дифференциации – например, кристаллизационной (гравитационной) – вместо (или после) флюидной [12].

(г) В преобладающем *известково-щелочном тренде* дифференциации базальтовых магм, по мере снижения содержания в породах темноцветных минералов (носителей марганца и желе-

за), снижаются содержания Mn и Fe, но величина MM обычно возрастает, что отражает более интенсивное накопление Mn в остаточных дифференциатах, нежели Fe. В этих процессах часто проявляется антагонизм (отрицательная корреляция) марганца со щелочами, особенно с калием. Однако *при щелочном тренде* дифференциации базальтовых магм марганец, по-видимому, обогащает именно калиевые дифференциаты. Поэтому общим правилом является накопление марганца в калиевых лампрофирах и лампроитах. В согласии с представлениями А. А. Маракушева [12] можно предполагать, что вариации взаимоотношений Mn со щелочами обусловлены разным составом флюида – водным, углекислотным, хлорным или фторным. Например, наблюдаемая иногда прямая корреляция MnO–Na<sub>2</sub>O в диабаз-пикритовых комплексах и кимберлитах, возможно, обусловлена водным составом флюида. Хотя имеющиеся у нас данные пока единичны, можно думать, что в процессе *силикатно-сульфидной ликвации* базальтовых магм марганец отделяется от железа.

(д) При статистическом анализе базитов разных регионов выявляются две группы значений марганцевого модуля: 0.013–0.017 и 0.017–0.020. Можно думать, что эти значения отвечают двум генотипам базальтов: коровым, более железистым и фемичным (известково-щелочным) и мантийным, менее железистым (толеитовым). Если такое предположение правильно, кларковые значения величины MM могут служить индикаторами генотипа базальтоидов.

(е) В известково-щелочных породах кислого и среднего состава, как и в базитах и гипербазитах, по мере нарастания кремнекислотности и падения фемичности, содержания Mn и Fe снижаются, а величина MM обычно растет. Здесь очень четко проявлен антагонизм марганца с кремнием и калием (при изменчивых отношениях с натрием) и с коэффициентом агапайности [31] – модулем нормированной щелочности НКМ =  $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) / \text{Al}_2\text{O}_3$ . В *щелочных гранитах* (особенно фтористых) марганец, как и в щелочных базитах–гипербазитах, обычно накапливается, а величина MM является аномально повышенной.

(ж) Странное отсутствие корреляционных связей марганца в коллизионных гранитах S-типа на Приполярном Урале, является, вероятно, закономерным и отражает их природу – формирование по субстратам разного состава.

(з) В вулcano-плутонических ассоциациях «риолиты–граниты», эффузивные породы богаче марганцем, чем интрузивные. При этом существование парадоксальной связи марганцевой

минерализации с риолитами (т.е. породами с низким кларком марганца), по-видимому, свойственно только риолитам глубинного зарождения, магма которых претерпевала *вариолитовую дифференциацию* [12] – с переходом Mn в стекловатую матрицу, где Mn находится в подвижной форме, легко извлекаемой гидротермальным флюидом.

#### 4. Гидротермалиты

Ранее попыток оценок кларка марганца в гидротермальных образованиях не предпринималось. В собранных нами данных дисперсия содержаний MnO настолько велика, что потребовала применения логарифмического масштаба частотного графика. При этом совокупность значений MnO явно гетерогенна: она распадается на фоновую (до 1.0 %) с ясно выраженной модой в интервале 0.10–0.32 % MnO и хаотическую «рудную» (больше 1.0 % MnO). В результате общее медианное содержание MnO ( $\pm 1 s_{Me}$ ) определяется как  $0.285 \pm 0.008$  %, что соответствует среднему содержанию Mn =  $0.22 \pm 0.01$  %. Ввиду крайней гетерогенности совокупности, считать эту цифру кларком гидротермалитов, конечно, нельзя, но все же она показывает, что эти образования в целом несомненно обогащены марганцем. При медианном содержании Fe =  $8.94 \pm 1.29$  %, кларковое значение марганцевого модуля составляет  $MM = 0.025 \pm 0.025$ , что выше, чем в большинстве магматических пород. Анализ полученных данных по гидротермалитам позволяет сделать следующие выводы [28].

(а) В согласии с наиболее полным обзором геохимии марганца, сделанным Г. Н. Батуриным в 1986 г. [3], подтверждается, что гидротермы любого генезиса, как правило, обогащены марганцем по сравнению с холодными водами гидросферы. При этом в них повышен и марганцевый модуль – чувствительный геохимический индикатор отделения сидерофильного марганца от своего породообразующего спутника – железа.

(б) Поведение марганца в гидротермальных системах характеризуется большой сложностью вследствие влияния на эти системы нескольких факторов. Поэтому при типизации гидротермальных проявлений марганца возможны разные подходы – с выделением разных признаков в качестве главных. Рассмотрены три таких типизации: классическая минералого-геохимическая [35], современная геологическая [8] и чисто тектоническая. Хотя нам ближе именно последняя (с выделением двух крупнейших генотипов Mn-минерализации – *субмаринного* и *континенталь-*

ного), необходимо иметь в виду наличие целого ряда марганцевых руд, плохо совместимых с любой из этих типизаций. Эта «классификационная проблема» может быть, в частности, следствием многостадийности (полихронности) минерализации, вызванной геологической эволюцией гидротермальной системы.

(в) В континентальных челекенских гидротермах установлена обратная корреляция величины марганцевого модуля с минерализацией рассолов и прямая – с величиной их pH.

(г) В субмаринных гидротермальных плюмах, как следует из данных А. В. Дубинина<sup>2</sup>, концентрации и корреляционные связи взвешенного марганца зависят от эволюции плюма. В юном всплывающем плюме Рейнбоу в Атлантике значения ММ существенно понижены против кларкового, а Mn отрицательно коррелируется с Ca и P. Видимо, накопление в гидротермальной взвеси фосфатов сопровождается уменьшением разделения гидротермального марганца и железа. В более зрелом (с нейтральной плавучестью) плюме на Восточно-Тихоокеанском поднятии концентрации взвешенного марганца гораздо выше, а величина ММ резко повышена, что указывает на протекающий на глазах наблюдателя процесс отделения Mn от Fe по мере остывания плюма и окисления содержащихся в нем Fe(II) и Mn(II).

(д) К числу *геохимических индикаторов* современных субмаринных гидротерм относятся особенности состава железомарганцевых конкреций (ЖМК) и ЖМ-корок: высокие значения марганцевого модуля; положительная цериевая аномалия; высокие содержания Li, Zn и Ba; присутствие нановключений оксидов редкоземельных элементов, самородных металлов и сплавов. Важным *минералогическим индикатором* гидротермальных металлоносных осадков является присутствие специфичных аутигенных смектитов, обогащенных Mn, Fe или Mg.

(е) Характерными образованиями древних (девонских) субмаринных гидротермалитов могут считаться яшмы, джаспериты, умбриты и госсаниты, детально изученные В. В. Масленниковым [13] и его учениками [2], а также петербургскими геологами А. И. Брусницыным [4] и Е. В. Стариковой [18] в марганцевых и колчеданных месторождениях Южного Урала. При сопоставимых содержаниях железа в джасперитах и яшмах, марганцевый модуль первых имеет вполне «осадочное» значение, тогда как в яшмах

---

<sup>2</sup> **Дубинин А.В.** Геохимия редкоземельных элементов в океане – М.: Наука, 2006.360 с.



он аномально высок (и содержание MnO втрое выше), что отражает относительное накопление марганца в кремнистых гидротермах. Однако в карбонатизированных и карбонатных джасперитах содержания марганца резко увеличиваются, что при соизмеримых содержаниях железа приводит к росту марганцевого модуля до значений 0.021–0.024. Средние содержания марганца в низкокарбонатных умбритах с очень высоким железным модулем в семь раз выше, чем в высококарбонатных, с более низким железным модулем. В целом по совокупности всех данных устанавливается, что гидротермальный рудный процесс сопровождался сильным отделением марганца от железа; в «настоящих» рудах оно проявлено в 15 раз сильнее, чем в «зачаточных». При этом предполагается, что даже малая доля щелочей в гидротермальном растворе вела к снижению содержания в нем марганца.

(ж) При формировании полиметалльных континентальных руд Сихотэ-Алиня в термальных ореолах гранитных интрузий [8; 28] концентрации Mn в гидротермально-измененных породах, по видимому, возрастали по мере роста pH рудоносных растворов.

(з) Особого внимания среди континентальных гидротермалитов заслуживает пример катагенетических (?) Mn-руд в ордовике Арканзаса, которые, по всей вероятности, порождены марганценосными рассолами и в этом отношении сходны с Миссисипским типом концентраций Zn, Pb, Ba и F. Пример Арканзасских руд [28] показывает важность различения первичных гидротермальных руд и вторичных – гипергенных, образовавшихся за счет выветривания первых.

## 5. Метаморфиты

В совокупности собранных нами данных распределение MnO правоасимметричное, напоминающее логарифмически-нормальное. Модальные содержания MnO попадают в широкий интервал 0.05–0.15 %, а общее медианное содержание ( $\pm 1 s_{Me}$ ) составляет  $0.12 \pm 0.01$  %, что соответствует среднему медианному содержанию Mn =  $0.09 \pm 0.01$  %. Это содержание можно считать оценкой кларка марганца в метаморфитах, хотя ввиду гетерогенности протолита, особого смысла в этом нет. Впрочем, К. Ведеполь [40] вычислял средний состав метаморфитов верхней континентальной коры (в числе которых гнейсы и слюдяные сланцы, гранулиты, зеленокаменные породы и спилиты, амфиболиты и эклогиты) и получил цифру Mn = 750 г/т. У нас при медианном содержании Fe =  $5.41 \pm 0.39$  %, кларковое значение марганцевого

модуля получается  $MM = 0.017 \pm 0.001$ , что совпадает с кларком  $MM$  для «верхней континентальной коры», по Ж. Ли и с взвешенным (по массам пород) кларком Н. А. Григорьева [6] – 0.017. Такое совпадение просто подтверждает изохимичность метаморфитов в изученной совокупности.

Эмпирические закономерности распределения марганца в метаморфитах сводятся к следующему:

(а) При формировании изохимических метаморфитов сохранялись все корреляционные связи марганца, существовавшие в протолите – независимо от степени метаморфизма. В частности, для metabазитов характерны связи марганца с железом и титаном (а также с соответствующими петрохимическими модулями [31] – фемическим, железным и титановым), а для метапелитов – с гидролизатным модулем, что отражает связь  $Mn$  с глинистым веществом протолита.

(б) В метатерригенных породах при наличии карбоната всегда проявляется связь марганца с кальцием, отражающая карбонатную форму марганца. Наличие такой связи в породах бескарбонатных означает, что в протолите марганец находился в карбонатной форме.

(в) Аномальные понижения значений  $MM$  в метапелитах можно связывать с присутствием в протолите продуктов переотложения древних кор выветривания, при формировании которых происходил селективный вынос марганца. Это (среди прочего) доказывается и низкими значениями  $MM$  в хлоритоидных сланцах Приполярного Урала.

(г) Сильные колебания  $MM$  в апориолитовых сланцах хр. Малдынырд на Приполярном Урале объясняются присутствием в них марганцевой минерализации.

(д) Накопление  $Mn$  в докембрийских железистых кварцитах означает, что в течение большей части докембрия имело место либо усиленное химическое выветривание континентов (с поставкой в океан  $Mn^{2+}$ ), либо в океане существовали восстановленные придонные воды, в которых мог накапливаться  $Mn^{2+}$ . Возможны обе этих причины – и обе могли быть следствием низкого  $pO_2$  в атмосфере докембрия.

## **6. Метасоматиты (аллохимические метаморфиты)**

Приведенные выше цифры ( $Mn = 0.09 \pm 0.01$  %,  $MM = 0.017 \pm 0.001$ ) касались изохимического регионального метаморфизма, в котором не происходит существенного изменения хими-

ческого состава протолита – за исключением, конечно, потери летучих компонентов. Однако в действительности об изохимичности регионального метаморфизма можно говорить только на «мелкомасштабном» уровне – т. е. при рассмотрении регионального метаморфизма целых осадочных толщ многосотметровой мощности или крупных тел магматических пород. На «крупномасштабном» уровне, т. е. на уровне отдельных слоев осадочных толщ (или небольших тел, даек или пластовых интрузий) всегда проявляются локальные процессы привноса–выноса компонентов, чаще всего – щелочей. Крупнейшей ареной развития аллохимического метаморфизма являются процессы ультраметаморфизма, в которых происходит селективное плавление протолита с образованием мигматитов. Установлено, что ультраметаморфизм всегда предварялся процессами щелочного или кремнещелочного метасоматоза – «гранитизацией». Аллохимическими по своей природе являются и процессы метаморфизма в горячих контактах интрузий (в особенности, даек гипербазитов или базитов), где образуются контактовые роговики. Наконец, широчайшим образом проявлены процессы аллохимического метаморфизма (метасоматизма) в большинстве рудных месторождений. Во всех перечисленных случаях происходят более или менее интенсивные миграции марганца. По обработанным нами данным дисперсия содержаний MnO оказалась столь велика, что потребовала применения логарифмического масштаба частотного графика. Модальные содержания MnO попадают в широкий интервал 0.05–0.22 %, а общее медианное содержание ( $\pm 1 s_{Me}$ ) составляет  $0.10 \pm 0.01$  %, что соответствует среднему содержанию Mn =  $0.077 \pm 0.01$  %. При медианном содержании Fe =  $4.28 \pm 0.85$  %, среднее значение марганцевого модуля составляет  $MM = 0.018 \pm 0.001$ , что случайно совпадает с оценкой кларка MM для гранитов в «Компендиуме» Ж. Ли.

В геохимии марганца в аллохимических метаморфитах (метасоматитах) можно подметить следующие основные тенденции.

(а) В процессах ультраметаморфизма–гранитизации любого протолита происходит снижение фемичности (за счет выноса железа и магния) и падение содержаний марганца. В целом в таких процессах не происходит заметного разделения марганца и железа. Однако в деталях этот тренд осложняется колебаниями значений MM, отражающими относительно большую подвижность марганца. Например, при гранитизации древних гнейсов Алданского щита на фоне нарастания щелочности и падения фемичности с выносом Mn и Fe происходят нелинейные изменения величины марганцевого модуля: вначале она снижается от 0.019 до

0.012–0.009, но в лейкоosome мигматитов вновь подскакивает до аномальных значений, достигающих 0.059 (в среднем – 0.030). Это позволяет думать, что мигматизация происходила в окислительной среде, в которой марганец был значительно подвижнее железа и уходил в выплавку интенсивнее, чем железо.

(б) Региональные и локальные процессы щелочного метасоматоза по-разному влияют на содержания марганца: калиевый метасоматоз (микроклинизация и особенно мусковитизация) обычно сопровождается резким выносом марганца, тогда как натриевый (альбитизация) – отнюдь не всегда, и в ряде случаев, по-видимому, можно говорить о привносе марганца, примером чего могут служить Na-метасоматиты в толщах железистых кварцитов. При этом величина ММ в Na-мета-соматитах как правило, намного выше, чем в калиевых.

(в) Поведение марганца в процессах околорудного метасоматоза выглядит гораздо более сложным, чем в аллохимических процессах регионального метаморфизма: здесь наряду с выносом марганца, несомненно происходит и привнос, в особенности, если имеет место углекислотный процесс с формированием гидротермальных карбонатов. В таких процессах может возникать корреляция марганца с кальцием – совершенно нехарактерная для регионального изохимического метаморфизма, где марганец тесно связан с железом.

(г) Не менее сложно поведение марганца и в процессах контактового метаморфизма, что выражается в отсутствии каких-то общих трендов в распределении MnO и марганцевого модуля.

(д) Можно предполагать, что главным фактором, определявшим величину марганцевого модуля в метасоматических процессах, был режим редокса: в восстановительных средах подвижность марганца мало отличалась от подвижности железа (и величина ММ колебалась мало), тогда как в окислительной среде железо фиксировалось, а марганец оставался способным к миграциям, что и приводило к значительным колебаниям величины марганцевого модуля.

## **7. Биосфера**

Основополагающий очерк геохимии марганца был опубликован В.И. Вернадским в 1934 г. – в «Очерках геохимии» [5]. Все развитие геохимии в 20-м и начавшемся 21-ом веках подтвердило гениальный вывод Вернадского о мощном влиянии живого вещества на геохимию марганца в зоне гипергенеза [22; 26]. Ввиду

крайней хаотичности имеющейся информации (в особенности – по живому веществу и почвам), кларки марганца в объектах биосферы нами не оценивались, но изучение собранных данных позволяет сделать ряд выводов [26].

(а) Основным процессом в биосферной геохимии марганца является его окисление кислородом:  $Mn(II) \Rightarrow Mn(III, IV)$ . В результате образуются гипергенные минералы-манганаты с общей формулой  $MnO_x$  ( $1 < x < 2$ ). Манганаты характеризуются дисперсностью; некоторые из них содержат значительное количество рентгеноаморфной фазы и являются метастабильными – с тенденциями превращения в более устойчивые кристаллические фазы. Нецелочисленное значение величины  $x$  ведет к появлению отрицательного заряда структуры манганатов, поэтому они жадно поглощают из окружающей среды катионы –  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  и др. В результате скопления манганатов могут быть рудой не только на марганец, но и на цветные металлы, что, как известно, присуще океанским ЖМК – железо-марганцевым конкрециям и ЖМКоркам [3; 35].

(б) Несмотря на термодинамическую разрешенность абиогенного окисления марганца, этот процесс имеет сильные кинетические ограничения. Поэтому в современной биосфере преобладает процесс *биогенного окисления* марганца [26]. Реальность биогенного процесса (в чем некоторые литологи и минералоги сомневаются до сих пор) уже надежно установлена как косвенно, так и непосредственно – лабораторными экспериментами с бактериальными культурами (чаще смешанными и симбиотическими – бактериально-грибными), в которых удалось получить практически все члены природных парагенезисов манганатов. Хотя биологическая целесообразность процесса окисления  $Mn(II)$  бактериями, обычно в симбиозе с грибной микрофлорой, не всегда еще понятна, весьма вероятно, что этот процесс (преимущественно внеклеточный) может: (а) давать электроны для метаболизма и/или (б) защищать микробные клетки от выделяемых в метаболизме токсикантов (например, от перекиси водорода  $H_2O_2$ ).

(в) Установлены некоторые особенности и физико-химические параметры биогенного окисления марганца [26]: зависимость от концентрации субстрата, значений pH и Eh среды, тесная связь с противоположно-направленным биогенным процессом редукции марганца (с возможным формированием  $MnCO_3$ ). При этом в последние годы получены новые данные о стабильном существовании в водных растворах «промежуточной» формы  $Mn(III)$  – в комплексах с фосфатами и/или с органическими

лигандами, включающих некоторые ферменты и «сидерофоры» – бактериальные продукты, способные комплексоваться с Fe(III). Выяснено, что хотя увеличение Eh (т.е. рост концентрации растворенного O<sub>2</sub>) всегда благоприятен для бактериального окисления Mn(II), наиболее интенсивно этот процесс протекает не в оксической, а в субоксической зоне выше границы редокс-раздела (H<sub>2</sub>S/O<sub>2</sub>) в стратифицированных бассейнах, т. е. при очень низкой концентрации растворенного O<sub>2</sub>. Среди ферментов, участвующих в бактериальном окислении марганца, выявляется исключительная роль «мультимедных» оксидаз, содержащих четыре атома меди.

(г) В биосферной геохимии марганца важнейшее значение имеет формирование кор выветривания (КВ) двух климатических типов: кислого гумидного и щелочного аридного. В первом Mn мобилизуется и отчасти выносится, во втором – накапливается. Вместе с тем очевидно ограничение метода актуализма в отношении наблюдаемого ныне континентального гипергенного рудогенеза Mn: в условиях характерного для докембрия высокого pCO<sub>2</sub>, как Mn(II), так и Fe(II) должны были выноситься из КВ без окисления – не создавая вторичных рудных концентраций в ландшафтах. Формирование парагенезисов марганцевых минералов в древних КВ сильно зависело от характера первичного субстрата: существенно карбонатного, силикатного, оксидного или смешанного. В частности, при формировании КВ по карбонатному субстрату нередко отмечается присутствие в Mn-оксидных продуктах реликтов первичных Mn карбонатов, а если субстратом были сидериты – то и формирование марганценосных сидеритов-2. Во всех случаях происходит интенсивное отделение марганца от железа, чувствительным показателем которого является резкое изменение марганцевого модуля Mn/Fe: чаще всего рост, реже (при окислении сидеритов) – убывание.

(д) В современных почвах, вследствие поглощения марганца почвообразующей биотой, происходит некоторое накопление марганца по сравнению с подпочвенным субстратом. Однако первоначальная оценка А. П. Виноградовым почвенного кларка марганца была, по-видимому, существенно завышена. При этом, вследствие большей подвижности марганца по сравнению с железом, для почв характерно понижение марганцевого модуля по сравнению с субстратом. Несмотря на крайнюю разнородность цифр в почвоведческой литературе, прослеживаются две эмпирические закономерности: (а) зависимость концентрации Mn от типа почвообразующего субстрата и (б) зависимость от условий увлажнения.

Для *ископаемых почв* [39], в частности почв карбона, триаса и перми, характерна та же особенность, как и для современных – заметное понижение значения марганцевого модуля, что (при прочих равных условиях) может служить индикаторным признаком палеопочв.

Наряду с выносом марганца из почв (с поступлением в грунтовые воды), вторым важным процессом является накопление Mn в иллювиальном горизонте подзолистых почв в форме почвенных железо-марганцевых конкреций. Продуктом такого накопления Mn и Fe являются рудные горизонты, сложенные оксидами и гидроксидами марганца и железа (в основном, по-видимому, бактериальными – ферригидритом и вернадитом) – так называемые *ортштейны*. Как показал в своем обзоре узник Воркуты, выдающийся советский литолог и литературовед А. В. Македонов [11], ортштейны развиты на огромной площади гумидной зоны северного полушария и при среднем содержании Mn около 10 %, представляют планетарный ресурс марганца массой в несколько миллиардов тонн.

(е) Марганец является важнейшим биоэлементом, так как входит в состав ферментов, обеспечивающих окислительно-восстановительные процессы. Биофильность Mn обусловлена его способностью давать комплексы с органическими лигандами, что обеспечивает *концентрационную функцию* биоты – извлечение марганца из почвы наземными растениями и из воды – водными. В современной наземной растительности к наиболее манганофильным видам относятся сосна, пихта, береза, наперстянка и осока. В древесных растениях концентратором марганца является кора и в меньшей мере – листья. У травянистой растительности способности поглощать Mn ниже, чем у древесной и кустарничковой, а минимальная способность – у мхов и лишайников. В ландшафтах нарастание увлажнения приводит увеличению интенсивности поглощения Mn древесной и кустарничковой растительностью, что, вероятно, обусловлено большей подвижностью этого элемента в полугидроморфных условиях. Среди водной растительности коэффициенты поглощения марганца водорослями-макрофитами и океанским планктоном составляют  $10^4$ – $10^5$ , пресноводным планктоном –  $10^3$ – $10^4$ . Несмотря на биофильность марганца, большинство его комплексов с органическими лигандами растворимы в воде, что (как показано выше) препятствует накоплению Mn в углеродистых биолитах – торфах, углях и черных сланцах. Поэтому органическое вещество не проявляет *барьер-*

ной функции, но проявляет транспортную функцию – переносчика марганца в растворимых гуматных и фульватных комплексах.

(ж) Как доказано отечественными океанологами, важным планетарным концентратором марганца являются океанские существенно биогенные взвеси [10]. Накопление в них Mn создает предпосылку для накопления Mn в верхнем слое пелагических океанских осадков и для формирования ЖМК и ЖМ-корок – крупнейшего планетарного ресурса марганца и цветных металлов [3; 16].

(з) Как можно судить по обширным литохимическим данным в монографии А. С. Астахова [1], в морских осадках проявлена климатическая зональность распределения марганца, поскольку климат во многом определяет долю в осадках биогенных компонентов – карбонатов, опалового кремнезема и органического вещества. Карбонаты восстановленных осадков могут быть носителями марганца, тогда как кремнезем по марганцу стерилен и всегда служит разбавителем концентраций Mn в осадках. Кроме того, климат определяет степень «зрелости» поступающей в осадок терригенной кластики (например, гидрослюды в холодном климате и каолинита – в тропическом). Однако климат – не единственный фактор марганценосности морских осадков, здесь действуют еще четыре фактора: петрофонд, топо-фации, диагенез и субмаринные гидротермы. Эта факторная система имеет сложную иерархическую структуру: одни (высокоранговые) факторы действуют как независимые (или почти независимые) друг от друга, тогда как другие (низкоранговые) в той или иной степени коррелированы (рис. 4).

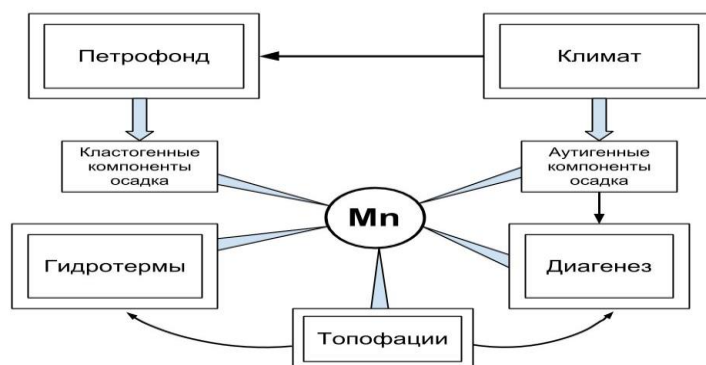


Рис. 4. Факторная схема для системы «Марганец в осадках окраинных морей Востока Азии». Построена по материалам А. С. Астахова, 2001 г. [1].



(и) Вслед за Г. Н. Батуриным [3] подтверждается, что содержания марганца в речных водах весьма вариабельны; дисперсия содержаний растворенного марганца определяется в основном климатом и составом пород площадей водосбора. В частности, экстремально-высокие концентрации марганца порождаются дренированием реками рудных территорий. Установлено накопление марганца в рассолах, что создает предпосылку для формирования катагенетических месторождений марганца, типа Арканзасских и служит объяснением известного тяготения концентраций марганца к эвапоритовым толщам.

Содержания марганца в водах океана весьма изменчивы [3, 16]. При этом в литературе оценка кларка марганца в воде океана неуклонно снижалась вследствие совершенствования аналитических методов и в настоящее время составляет  $0.1-0.01$  мкг/л [3]. Максимальные концентрации марганца в морских водах известны в стагнированных бассейнах: в эвксинных (сероводородных) водах Черного моря, шельфовых впадин (Балтика, тренч Кариак), и фьордов (Фрамварен, Саанич и др.). Несмотря на разницу в деталях, везде картина оказалась сходной: резкий подъем концентрации растворенного Mn ниже границы  $O_2/H_2S$  и падение концентрации  $Mn_{водн}$  почти до нуля выше этой границы – с переходом растворенного марганца во взвесь.

## 8. Стратисфера

Рассмотрено распределение марганца по основным типам осадочных горных пород.

**Терригенные и вулкано-терригенные (туффоидные) осадочные породы.** В песчано-алевритовых породах дисперсия содержаний MnO настолько велика, что потребовала применения логарифмического масштаба частотной гистограммы. Резко выраженное модальное содержание MnO попадает в интервал  $0.032-0.10$  %, а общее медианное содержание ( $\pm 1 s_{Me}$ ) составляет  $0.070 \pm 0.006$ , что соответствует среднему содержанию  $Mn = 0.054 \pm 0.005$  %. Эта цифра не имеет ничего общего с кларком Ж. Ли для «песчаников» (850 г/т), ниже цифры К. Ведеполя для «граувакк», но выше его цифры для «песчаников». Этого и следовало ожидать, поскольку в нашем подсчете эти разновидности не дифференцированы. При медианном содержании  $Fe = 2.57 \pm 0.14$  %, кларковое значение марганцевого модуля составляет  $MM = 0.021 \pm 0.002$ , что не сильно отличается от оценок кларка MM Ж. Ли

и ровновским коллективом, а также от оценки К. Ведеполя для граувакк: соответственно 0.024, 0.019 и 0.020.

В алевроглинистых породах высокая дисперсия содержания MnO также потребовала применения логарифмического масштаба частотного графика. Модальное содержание MnO попадает в тот же интервал (0.032–0.10 %), что и для песчано-алевритовых пород, а общее медианное содержание ( $\pm 1 s_{Me}$ ) несколько выше и составляет  $0.080 \pm 0.009$ , что соответствует и более высокому среднему содержанию Mn =  $0.062 \pm 0.007$  %. Последнее ниже, чем оценка кларка Ж. Ли для «сланцев» (730 г/т), но совпадает с цифрой К. Ведеполя для неуглеродистых глинистых сланцев (600 г/т). При медианном содержании Fe =  $4.00 \pm 0.20$  %, кларковое значение марганцевого модуля составляет  $MM = 0.016 \pm 0.002$ ; это значение в пределах погрешности оценки ( $\pm 1-2 s_{Me}$ ) практически совпадает с цифрами Ж. Ли (0.015) и К. Ведеполя (0.013).

Устанавливаются следующие основные закономерности распределения марганца в терригенных и вулканотерригенных (туффоидных) породах.

(а) Наиболее общей закономерностью является корреляция марганца с карбонатностью пород (с CaO или CO<sub>2</sub>), которая является не седиментогенной, а новообразованной – результатом появления в породах диагенетических карбонатных цементов. При этом первоначальная (магматическая) тесная связь Mn с Fe ослабляется или исчезает. Значения марганцевого модуля увеличиваются и становятся сопоставимыми с величинами MM, характерными для карбонатных пород.

(б) Если при этом развиваются и конкреционные процессы, то они выражаются в наиболее резком отделении марганца от железа, что распознается по аномально высокому значению марганцевого модуля, нередко превосходящему даже кларковые значения MM для карбонатных пород. Дополнительным индикатором конкреционных процессов может оказаться корреляция марганца с фосфором.

(в) Вулканоогенно-осадочные породы (туффоиды) распознаются по характерным «магматическим» позитивным корреляциям марганца с железом, титаном и негативным – с коэффициентом апгаитности НКМ. Для альбитовых туффоидов диагностичной может быть связь марганца с натрием, совершенно несвойственная нормальным осадочным породам. В сочетании с другими признаками, иногда диагностична и корреляция марганца с фосфором.

(г) Поэтому только в петрогенных песчаниках (аркозах и граувакках), не претерпевших сильной диагенетической транс-

формации, могут сохраняться исходные магматические корреляции марганца – позитивная с Fe (иногда также с Mg и P) и с малыми элементами его группы (V, Cr, Nb, Co), и негативная – с нормированной щелочностью НКМ. Наблюдаемая иногда необычная позитивная корреляция марганца со щелочами в песчаниках, возможно, является следствием (и соответственно – индикатором?) эпигенетической цеолитизации отложений. Наложение диагенеза на петрогенные осадки усложняет все обозначенные выше корреляции; например, при сохранении первичной связи Mn–Fe появляется и новая связь Mn–Ca, и т. д.

(д) В нормальных (не рециклизованных) бескарбонатных глинистых породах марганец обычно находится в составе глинистого вещества, что выдвигается его корреляциями с гидролизатным модулем и щелочами. Карбонатные глины (как и карбонатные песчаники) всегда обогащаются марганцем, и в них также как в песчаниках, повышен марганцевый модуль.

(е) Литогенные (рециклизованные) терригенные отложения могут распознаваться по аномальным значениям марганцевого модуля: в песчаных породах он аномально высок (аналогично тому, как это свойственно титановому модулю – так называемой «Закономерности Мигдисова» [31]), а в глинистых, наоборот, аномально низок. Первое объясняется накоплением марганца в черных рудных минералах, сконцентрированных в процессах перемыыва-шлихования, а второе – выносом марганца при формировании былых кор выветривания.

**Кремнистые породы.** Модальные содержания MnO попадают в широкий интервал 0.032–0.32 %, а общее медианное содержание ( $\pm 1 s_{Me}$ ) составляет  $0.100 \pm 0.002$  %, что соответствует среднему содержанию Mn =  $0.077 \pm 0.017$  %. Как отмечено выше, это намного ниже цифр роновского коллектива. При медианном содержании Fe =  $4.28 \pm 1.24$  %, среднее значение марганцевого модуля получилось у нас равным  $0.018 \pm 0.002$ , что также намного ниже их цифр для континентальных и океанских силицитов (соответственно, 0.071 и 0.083). Основные закономерности геохимии марганца в кремнистых породах сводятся к следующему.

(а) К сожалению, полученная нами «магматическая» оценка кларкового значения марганцевого модуля (0.018) в силицитах заставляет отказаться от высказанной ранее красивой идеи (основанной на роновской цифре  $MM = 0.071$ ) определения доли аутигенных компонентов в осадочных породах [21], в которой принималось, что такая доля при формировании обломочных пород с величиной  $MM = 0.019$  была равна нулю, а при формировании си-

лицитов с  $MM = 0.070 - 100 \%$ . Теперь же приходится признать, что при формировании биогенных силицитов заметного разделение марганца и железа не происходит.

(б) В нормальных биогенных силицитах без заметного влияния вулканизма, корреляционные связи марганца в общем такие же, как и в нормальных терригенных породах: с компонентами глинистого вещества (например, с силикатными Al и Fe) в бескарбонатных разностях, и с карбонатом – в карбонатсодержащих. В обоих случаях стерильный по марганцу кремнезем служит разбавителем глинистого или карбонатного носителя марганца. Марганцевый модуль в силицитах с терригенным носителем марганца также сохраняет значения, характерные для терригенных глинистых пород.

(в) В вулканогенно-осадочных (эксталятивно-осадочных) силицитах картина другая: марганец может коррелировать с натрием, с гидротермальным железом, иногда и с магнием, а для марганцевого модуля характерна сильная дисперсия: от убогих значений в породах, сильно обогащенных гидротермальным железом (таких, как джаспериты) до резко повышенных в таких образованиях, как богатые марганцем яшмы или умбриты. При этом антагонизм Mn–Ca в умбритах показывает, что карбонат в этих породах выполняет роль разбавителя для оксидов марганца. Распределение марганца в дистальных и проксимальных грейдитах Южно-Уральских колчеданных и марганцевых месторождений указывает на то, что при разгрузке гидротерм на дно девонского задугового моря, марганец, переносившийся в кремнистых гидротермах, уходил дальше железа.

(в) В углеродистых силицитах (т.е. в кремнистых черных сланцах) проявляется характерный для всех вообще черных сланцев эффект диагенетического выноса марганца, ведущий к понижению значений марганцевого модуля  $MM$ .

(г) Имеются данные (пока немногочисленные) о том, что помимо терригенного и вулканогенного марганца, в силицитах может присутствовать и фракция биогенного марганца  $Mn_{\text{био}}$ , как результат реализации *концентрационной функции* (т. е. прижизненного накопления марганца) кремневыми организмами-гидробионтами.

**Карбонатные породы.** Значительная дисперсия содержания  $MnO$  потребовала использования логарифмического масштаба частотного графика. Модальные содержания  $MnO$  попадают в широкий интервал  $0.032-0.32 \%$ , а общее медианное содержание ( $\pm 1 s_{Me}$ ) составляет  $0.110 \pm 0.002 \%$ , что соответствует среднему

содержанию  $Mn = 0.085 \pm 0.017 \%$ . Эта оценка не имеет ничего общего с цифрой Ж. Ли для «известняков» (420 г/т), существенно выше цифры К. Ведеполя– 550 г/т, и довольно близка к цифре А. Б. Ронова и др. [15] для осадочных пород континентального блока ( $0.092 \%$   $MnO = 0.071 \%$   $Mn$ ). При медианном содержании  $Fe = 0.89 \pm 0.12 \%$ , кларковое значение марганцевого модуля составляет  $MM = 0.092 \pm 0.002$ , что тоже намного выше цифры Ж. Ли для «известняков» (0.044) и роновского коллектива (0.071), коллекция которого была существенно богаче железом ( $Fe = 3.21 \%$ ).

В карбонатных породах марганец является одним из немногих элементов-примесей, связанных преимущественно с их карбонатной частью. Здесь устанавливается несколько эмпирических закономерностей.

(а) От архея до мезозоя содержание марганца и железа в карбонатных породах снижается. Этот глобальный тренд объясняется убыванием со временем вулканогенной поставки марганца в бассейны седиментации.

(б) Исследование первичных (эвапоритовых) и вторичных (диа- и катагенетических) доломитов показывает, что по средним содержаниям марганца они не различаются, но существенно разнятся по корреляционным связям марганца с другими элементами-примесями. При этом во вторичных доломитах  $Mn$ , по-видимому, наследуется от первичных замещенных известняков, поскольку проявляет антагонизм с показателем доломитовости  $MgO/CaO$ .

(в) Общей глобальной закономерностью является климатическая закономерность Ронова-Ермишкиной [14]: обогащение гумидных известняков марганцем по сравнению с аридными. Можно думать, что сохранение в карбонатах «магматической» связи  $Mn-Fe$  и, соответственно, низкое значение марганцевого модуля  $MM$  – свидетельство преимущественно терригенной природы марганца и аридного климата в областях сноса. Ослабление (или исчезновение) этой связи с повышением марганцевого модуля – признак гумидизации климата и/или гидрогенного источника марганца. Климатическая закономерность может определять и *региональный геохимический фон марганца*, в частности, нижекларковый фон отражает доминанцию в стратиграфической колонке аридных карбонатов [23].

(г) В карбонатах с околокларковыми содержаниями марганца антагонизм марганца с нормированной щелочностью НКМ означает, что чем более полевошпатовой (и менее глинистой) является некарбонатная примесь, тем ниже содержания марганца.

(д) Сильное обогащение карбонатных пород марганцем и резко повышенные значения марганцевого модуля, как правило, обязаны поставке марганца в карбонатный осадок из вулканогенного источника [23].

(е) Повышенная марганценосность карбонатов в разрезах терригенно-карбонатного типа объясняется диагенетическим перетоком части марганца из терригенных прослоев в карбонатные.

(ж) Глубоководные карбонатные (и кремнисто-карбонатные) толщи характерные, например, для Лемвинской структурно-фациальной зоны Севера Урала, обычно значительно богаче марганцем, чем мелководные [23].

**Конкреции.** Значительная дисперсия содержаний MnO потребовала использования логарифмического масштаба частотного графика. Модальные содержания MnO попадают в интервал 0.32–1.00 %, а общее медианное содержание ( $\pm 1 s_{Me}$ ) составляет  $0.46 \pm 0.08$  %, что соответствует высокому среднему содержанию Mn =  $0.354 \pm 0.062$  %. Вследствие преобладания в изученной совокупности карбонатных конкреций (а в других конкрециях – именно карбонатного марганца), эту цифру можно считать предварительной оценкой кларка марганца в карбонатных конкрециях. Сравнивать ее не с чем, так как ранее такой оценки никем не вычислялось. При медианном содержании Fe =  $11.98 \pm 2.88$  %, кларковое значение марганцевого модуля составляет  $MM = 0.029 \pm 0.009$ , что отвечает некоторому промежуточному значению MM в речной и морской воде. Такое сходство просто отражает диагенетическую гидрогенную природу марганца в конкрециях (поступавшего в твердую фазу из поровых и наддонных вод). В отношении конкреций (в которых носителем марганца обычно является карбонатное вещество) можно сделать такие выводы.

(а) Рассмотрение геохимии марганца в карбонатных и карбонатсодержащих конкрециях с Mn-карбонатами, относящимися к двум структурным типам: кальцитовому (Mn-кальцит, родохрозит, сидерит, олигонит) и доломитовому (Mn-доломит и Mn-анкерит) подтверждает идею о том, что формирование того или иного структурного типа Mn-карбонатов обусловлено условиями диагенеза. Последние, в свою очередь, предопределялись факторами седиментогенеза: количеством органического вещества в осадках и скоростью осадконакопления.

(б) Анализ вычисленных формул карбонатов доломитового типа показывает, что общим правилом является заселение марганцем только позиций Mg (Fe), но не позиций Ca, так что общая формула выглядит как  $Ca_{0.50} (Mg, Fe, Mn)_{0.50} [CO_3]$ . Отклонения от

этого эмпирического правила (ф.е.  $Ca < 0.50$ ) редки и, возможно, не всегда достоверны. При формировании конкреционных Fe-карбонатов значения марганцевого модуля ( $MM = Mn/Fe$ ) сохранялись на околосреднем для земной коры уровне, но резко возрастали при формировании Ca-карбонатов, свидетельствуя о сильнейшем диагенетическом отделении Mn от Fe.

(в) В большинстве других типов конкреций (кремнистых, силикатных, фосфатных, сульфатных и др.) содержания марганца определяются содержанием в них карбоната.

**Соляные породы.** Эвапоритовые карбонатные толщи часто обогащены марганцем, что объясняется накоплением марганца в рассолах. Однако сам феномен обогащения марганцем рассолом едва ли имеет чисто физико-химическое истолкование. Более вероятно объяснение в фациальных терминах: эвапоритовые рассолы подвергались стратификации с формированием аноксической обстановки и соответствующим накоплением марганца.

**Угли.** Наиболее современный очерк геохимии марганца в углях дан в книге «Токсичные элементы-примеси в углях» [32, с. 531–550]. Согласно этому очерку, средние содержания Mn в бурых и каменных углях составляют:  $100 \pm 5$  и  $70 \pm 6$  г/т, а в золах соответственно  $520 \pm 30$  и  $490 \pm 30$  г/т. Невысокие зольные кларки Mn указывают на его низкую *среднюю* углефилльность. (Показатель углефилльности определяется как частное от деления кларка марганца в золах углей на кларк марганца в осадочных породах [30]).

Тем не менее, кларковое распределение Mn отличается большой контрастностью: имеются угли, как сильно обедненные (в 5–10 раз против кларка), так и сильно обогащенные марганцем. Во многих углях содержания Mn непосредственно коррелируются с содержаниями его во вмещающих породах. Поэтому обычно обеднены марганцем угли платформенных угленосных толщ, сложенных кварцевыми песками и каолиновыми глинами, и обогащены – угли молассовых толщ в предгорных прогибах и межгорных впадинах. Несмотря на низкую углефилльность марганца, в углях могут присутствовать все виртуальные (генетические) фракции марганца: биогенная  $Mn_{\text{био}}$ , сорбционная  $Mn_{\text{сорб}}$ , конкреционная  $Mn_{\text{конкр}}$ , терригенная  $Mn_{\text{тер}}$  (и реже эпигенетическая инфильтрационная фракция  $Mn_{\text{инф}}$ ) – в реальных формах Mn-содержащих гуматов, карбонатов, сульфидов и силикатов. В углях, где марганец неуглефилен, преобладает доля фракции  $Mn_{\text{тер}}$ , в углях, где он углефилен, доминируют аутигенные формы марганца:  $Mn_{\text{орг}}$  и продукты её диагенетической трансформации –

$Mn_{карб}$  и (или)  $Mn_{пир}$ . Соответственно, можно выделить два типа сингенетического накопления Mn в углях: а) с относительным обогащением только угля, но не золы угля – марганец неуглефилен и содержится в основном в марганценосной терригенной золе; б) с обогащением золы – марганец углефилен и содержится также в сорбционной золе. Формирование второго типа требует присутствия Mn в торфяных водах, откуда он мог сорбироваться торфяным или буроугольным ОВ. Наиболее реальным источником Mn в торфяных водах был размыв Fe-Mn латеритных кор выветривания по основному субстрату. В этом случае накопление Mn в углях должно сопровождаться накоплением Fe, V, Cr и других элементов группы железа. Условием образования формы  $Mn_{орг}$  (и как следствие, обогащения марганцем золы угля по сравнению с вмещающими породами) было подщелачивание среды углеобразующих торфяников, обычно связанное с повышением их зольности (фацция проточных торфяников). Напротив, в очень кислых средах (топяные низинные или сфагновые верховые торфы) марганец не накапливался. Именно поэтому очень малозольные угли, как правило, весьма бедны марганцем. Изменения pH в диагенезе, связанные с отжатием кислых торфяных вод в сторону кровли (или почвы) пластов, приводили к выносу марганца из центральной части пластов в сторону кровли или почвы. С этим, в основном, связан феномен обеднения марганцем приконтактных пачек угольных пластов. Можно думать, что общим правилом в диагенезе торфяного пласта была миграция марганца в направлении ближайшего щелочного барьера. Такой процесс мог бы оказаться особенно эффективным при наличии карбонатсодержащих осадков в почве или кровле пласта, или при наличии карбонатов в партингах (породных прослоев в углях).

**Черные сланцы.** Основные исследования по геохимии черных сланцев (в том числе по геохимии марганца) были обобщены в двух наших книгах: 1988 г. [27] и 1994 г. [34]. В 1997 г. в рамках Международного проекта IGCP 254 нами было опубликовано краткое англоязычное обобщение этих книг под названием «Geochemistry of Black Shales» [41] в сопровождении специально составленной библиографии, насчитывающей 4931 название, с ключами-дескрипторами, позволяющими читателю найти нужную литературу по 11 подразделениям черносланцевой тематики. К сожалению, в наших работах прошлого Миллениума не было оценок марганцевого модуля. Этот пробел отчасти восполняется оценками, показанными на новых частотных графиках. Основные выводы сводятся к следующему.



(а) Кларковые содержания Mn в черных сланцах мира, оцененные двумя способами, составляют 440–800 г/т. Аномальными можно считать содержания > 800 г/т. Больше всего Mn в карбонатных, несколько меньше – в терригенных и вулканогенных и значительно меньше – в кремнистых черных сланцах. Такое распределение отражает, с одной стороны, карбонатфильность Mn, а с другой – роль относительно обогащенной марганцем базитовой кластики.

(б) В разрезе стратисферы черные сланцы докембрия значительно богаче марганцем, чем фанерозойские. Особенно сильные накопления Mn приходятся на средний докембрий (2400 г/т). Колебания средних содержаний Mn в черных сланцах по разрезу фанерозоя сравнительно невелики (200–500 г/т).

(в) Марганец не является органофильным элементом, о его форме  $Mn_{орг}$  в черных сланцах достоверных данных нет. Преобладающая доля валового Mn присутствует в черных сланцах в карбонатной форме, фосфаты (?) и сульфиды Mn очень редки. В графитсодержащих метаморфических черных сланцах появляется широкий спектр силикатов, содержащих марганец, но исходной формой для них являлась карбонатная.

(г) Изучение корреляционных связей марганца в разновозрастных черных сланцах показывает, что в подавляющем большинстве случаев марганец ведет себя как сидерофильный элемент, показывая значимую корреляцию с железом, а также с петрохимическими модулями [31], включающими железо в числителе своих формул: железным (ЖМ) и фемическим (ФМ). С показателями щелочности марганец обычно показывает отрицательную корреляцию, что обычно можно интерпретировать как антагонизм марганца и содержания полевых шпатов. Как правило, проявлена и отрицательная корреляция Mn с  $C_{орг}$ , порождаемая выносом марганца в диагенезе углеродистых осадков. Этим же фактором (преимущественный вынос Mn по сравнению с Fe) объясняется и часто наблюдаемый феномен: пониженное в 2–3 раза против кларка земной коры значение марганцевого модуля Mn/Fe.

(д) Сингенетическое накопление Mn в углеродистых осадках можно разделить на два типа: неспецифическое и специфическое.

К первому типу относится накопление Mn в большинстве докембрийских черных сланцев, имеющее вулканогенную природу. Такие накопления образовались при совмещении в пространстве полей углеродистых осадков и областей разгрузки вулканогенных марганценосных гидротерм. Следовательно, накопления в

осадках  $C_{орг}$  и Mn не связаны генетически – а лишь парагенетически. Ко второму типу относятся накопления Mn в некоторых фанерозойских черных сланцах депрессионного типа и в углеродистых илах современных стагнированных бассейнов. Такие концентрации *фациально обусловлены*; они обязаны предварительному накоплению растворенного  $Mn^{2+}$  в застойных водах. Примером является Черное море, в водах которого накопилось 100 млн. т растворенного марганца, что соответствует крупному месторождению [19].

Специфическое накопление Mn в углеродистых осадках стагнированных осадков способно и само по себе обеспечить геохимические аномалии Mn. Однако ясно, что оно протекало интенсивнее, если в «фациальную ловушку» поступали повышенные количества терригенного или вулканогенного марганца. Поэтому гумидный климат на прилегающем континенте [7; 15] и синхронный базитовый вулканизм [23, с. 143] несомненно, усиливали накопление  $Mn^{2+}$  в застойных водах, а затем и в углеродистых осадках.

### 9. Марганец как индикатор литогенеза

Способность марганца к окислению и восстановлению в обстановке гипергенеза создает возможность использования его в качестве индикатора обстановок и процессов литогенеза: климата, фаций, диагенеза, а также вулканогенно-осадочного литогенеза.

(а) Индикатором климатической обстановки седиментации служит распределение марганца в карбонатных породах («Закономерность Ронова–Ермишкиной»): при прочих равных условиях содержания Mn в гумидных карбонатах всегда значительно выше (в среднем на целый порядок), чем в аридных.

(б) Помимо содержания Mn в карбонатных породах, для пород терригенных индикатором климата может служить значение марганцевого модуля  $Mn/Fe$  – более высокое в гумидных толщах, чем в аридных.

(в) В ряду топографических (батиметрических) фаций «континентальные – прибрежно-морские – бассейновые» содержания марганца в осадках и осадочных породах как правило нарастают.

(г) В ряду гидрофаций «пресноводные – солонатоводные – соленоводные (морские)» содержания марганца в водах как правило нарастают.

(д) В ряду гидрофаций «окислительные – субокисческие – аноксические – эвксинные» содержания марганца в водах значительно нарастают.

(е) Совместное действие топографических и гидрохимических факторов реализуется в сильном накоплении марганца в аноксических депрессионных фациях. Это накопление породило грандиозный феномен в геохимии марганца – Южно-Европейский олигоценый марганценосный бассейн бывшего Паратетиса.

(ж) Формирование марганцевых месторождений из ресурса растворенного марганца, накопленного в депрессионных эвксинных фациях, требовало движения и разгрузки марганценосных вод в локальные участки морского мелководья. Поэтому само существование таких концентраций марганца является индикатором своеобразных динамических фаций – былых «марганцевых апвеллингов».

(з) Накопление карбонатного марганца Mn(II) и оксидного Mn(III, IV) в осадках и осадочных породах является следствием диагенетического перераспределения марганца, и, следовательно, является индикатором диагенеза – соответственно, восстановительного и окислительного.

(и) Процесс восстановительного диагенеза ведет к концентрации  $Mn^{2+}$  в поровых водах осадков и порождает глобально проявленный феномен в современном океане – поток растворенного марганца из осадка в наддонные воды – своего рода «марганцевое дыхание» осадка. Этот поток является важной статьей прихода марганца в баланс океана. Процесс окислительного диагенеза порождает глобально проявленный в современном океане феномен ЖМК – крупнейшего планетарного ресурса марганца и цветных металлов. Оба процесса (как показано в ч. 3 реферируемой монографии) реализуются при решающем участии микробиоты.

(к) В диагенезе карбонатных фоссилей происходит обогащение их марганцем по сравнению с прижизненным состоянием карбонатных раковин.

(л) В пресноводном диагенезе карбонатных осадков происходит обогащение марганцем новообразованного кальцита-2 по сравнению с первичным кальцитом-1.

(м) При прочих равных условиях (климатических, фациальных, диагенетических) накопление марганца в осадочных породах контролировалось субсинхронным вулканизмом. Такой вулканизм порождал глобально проявленный феномен – *марганценосные геохимические горизонты*, обнаруженные в колонке стратисфе-

ры в широком стратиграфическом интервале от архея до голоцена. Поэтому наличие марганцевых геохимических горизонтов в большинстве случаев может служить надежным индикатором проявления вулканизма, субсинхронного с седиментацией.

## **Литература**

- 1. Астахов А.С.** Литохимия осадков материковой окраины востока Азии. – Владивосток: Дальнаука, 2001. 240 с.
- 2. Аюпова Н.Р., Масленников В.В.** Гальмиролититы Узельгинского колчеданоносного поля (Южный Урал). – Миасс: УрО РАН, 2005. 199 с.
- 3. Батурин Г.Н.** Геохимия железомарганцевых конкреций океана. – М.: Наука, 1986, 328 с.
- 4. Брусницын А.И.** Минералогия марганцевоносных метаосадков Южного Урала. – СПб.: С.-Петербург. гос. ун-т, 2013. 160 с.
- 5. Вернадский В.И.** 2. Геохимическая история марганца // Очерки геохимии. 7-е (4-е русское) издание. – М.: Наука, 1983, с. 82–100 с.
- 6. Григорьев Н.А.** Среднее содержание химических элементов в горных породах, слагающих верхнюю часть континентальной коры // Геохимия, 2003, № 7. С. 785–792.
- 7. Емельянов Е.М.** Барьерные зоны в океане: Осадко- и рудообразование, геоэкология. – Калининград: Янтарный сказ, 1998. 416 с.
- 8. Казаченко В.Т.** Петрология и минералогия гидротермальных марганцевых пород востока России. – Владивосток: Дальнаука, 2002, 250 с.
- 9. Котляр И.Н., Белый В.Ф., Милов А.П.** Петрохимия магматических формаций Охотско-Чукотского вулканогенного пояса. – М.: Наука, 1981. 224 с.
- 10. Лисицын А.П.** Процессы океанской седиментации. Литология и геохимия. – М.: Наука, 1978, 392 с.
- 11. Македонов А.В.** Современные конкреции в осадках и почвах и закономерности их географического распространения. – М.: Наука, 1966, 284 с. (Тр. Московского о-ва испытателей природы. Т. XIX. Отдел географический. Секц. осадоч. пород).
- 12. Маракушев А.А.** Петрогенезис. – М.: Недра, 1988. 293 с.
- 13. Масленников В.В.** Седиментогенез, гальмиролиз и экология колчеданоносных палеогидротермальных полей. – Миасс: Геотур, 1999. 348 с.
- 14. Ронов А.Б., Ермишкина А.И.** Распределение марганца в осадочных породах // Геохимия, 1959, № 3, с. 206–225.
- 15. Ронов А.Б., Ярошевский А.А., Мигдисов А.А.** Химическое строение земной коры и геохимический баланс главных элементов. – М.: Наука, 1990. 182 с.

**16. Савенко В.С.** Физико-химический анализ процессов образования железо-марганцевых конкреций в океане. – М.: ГЕОС, 2004. 156 с.

**17. Ситников Т.А.** Несколько утилит для упрощения работы с геолого-геохимическими графиками в Microsoft Excel // Вестник Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН, 2013, август № 8 (224). С. 22–25.

**18. Старикова Е.В., Брусницын А.И., Жуков И.Г.** Палеогидротермальная постройка марганцевого месторождения Кызыл-Таш, Южный Урал. – СПб: Наука, 2004, 230 с.

**19. Страхов Н.М., Штеренберг Л.Е., Калинин В.В., Тухомирова Е.С.** Геохимия осадочного марганцеворудного процесса. – М.: Наука, 1968, 495 с. (ГИН АН СССР. Тр. Вып. 185).

**20. Ткачев Ю.А., Юдович Я.Э.** Статистическая обработка геохимических данных: Методы и проблемы. – Л.: Наука, 1975. 233 с.

**21. Юдович Я.Э.** Индикаторное значение отношения Mn/Fe в осадочных породах // ДАН РАН, 2000. – Т. 375, № 2. – С. 233–234.

**22. Юдович Я.Э.** Парадоксы геохимии марганца // Вестник Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН, 2012, май, № 5(209). С. 19–24.

**23. Юдович Я.Э.** Региональная геохимия осадочных толщ. – Л.: Наука, 1981. 276 с.

**24. Юдович Я.Э., Ефанова Л.И., Швецова И.В., Козырева И.В., Котельникова Е. А.** Зона межформационного контакта в каре оз. Грубепендиты. – Сыктывкар: Геопринт, 1998, 96 с.

**25. Юдович Я.Э., Кетрис М.П.** Геохимические индикаторы литогенеза (литологическая геохимия). – Сыктывкар: Геопринт, 2011, 740 с.

**26. Юдович Я.Э., Кетрис М.П.** Геохимия марганца в процессах гипергенеза // Биосфера, 2013. Т. 5, № 1. С. 21–36.

**27. Юдович Я.Э., Кетрис М.П.** Геохимия черных сланцев. – Л.: Наука, 1988. 272 с.

**28. Юдович Я.Э., Кетрис М.П.** Гидротермальная геохимия марганца. 1. // Вестник Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН, 2013, январь, № 1 (217). С. 10–13. 2. Вестник Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН, 2013, февраль, № 2 (218). С. 10–16.

**29. Юдович Я.Э., Кетрис М.П.** Магматическая геохимия марганца // Вестник Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН, 2012, декабрь, № 12 (216). С. 9–13.

- 30. Юдович Я.Э., Кетрис М.П.** Неорганическое вещество углей. – Екатеринбург: УрО РАН, 2002. 422 с.
- 31. Юдович Я.Э., Кетрис М.П.** Основы литохимии. – СПб: Наука, 2000. 479 с.
- 32. Юдович Я.Э., Кетрис М.П.** Токсичные элементы-примеси в ископаемых углях. – Екатеринбург: УрО РАН, 2005. 655 с.
- 33. Юдович Я. Э., Кетрис М. П.** Ценные элементы-примеси в углях. – Екатеринбург: Наука, 2006. 538 с.
- 34. Юдович Я.Э., Кетрис М.П.** Элементы-примеси в черных сланцах. – Екатеринбург: УИФ Наука, 1994. 304 с.
- 35. Crerar D.A., Cormick R.K., Barnes H.L.** Geochemistry of manganese: an overview // Geol. Geochem. Manganese. Vol. 1. (Eds. I.M. Varentsov, Gy. Grasselly). – Budapest, 1980, p. 293–334.
- 36. Ketris M. P., Yudovich Ya. E.** Estimations of Clarkes for carbonaceous biolithes: world averages for trace element contents in black shales and coals // Int. J. Coal. Geol., 2009, vol. 78, № 1. P. 135–148.
- 37. Le Maitre R.W.** The chemical variability of some common igneous rocks // J. Petrol., 1976, vol. 17, № 4. P. 589–598.
- 38. Li Y.-H.** A Compendium of Geochemistry. From Solar Nebula to the Human Brain. – Prinston, NJ: Prinston Univ. Press, 2000. 440 pp.
- 39. Maynard J.B.** 7.11. Manganiferous Sediments, Rocks, and Ores // Treatise on Geochemistry (H.D.Holland, K.K. Turekian, eds.). – Amsterdam: Elsevier, 2003. P. 289–308.
- 40. Wedepohl K.H.** Geochemical behaviour of manganese // Geology and Geochemistry of Manganese. Vol. 1. – Budapest, 1980. P. 335–351. (Proc. Int. Symp.: Sydney, Australia, 1976).
- 41. Yudovich Ya.E., Ketris M.P.** Geochemistry of Black Shales. 1. Outline. 2. Bibliography and Index. – Syktyvkar: Prolog, 1997. 212 pp.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие .....	3
1. Методика работы.....	4
2. Статистическая оценка кларков марганца.....	7
3. Магматические горные породы.....	11
Гипербазиты .....	11
Базиты.....	11
Породы среднего состава .....	11
Породы кислого состава .....	12
Щелочные породы .....	12
4. Гидротермалиты .....	15
5. Метаморфиты .....	17
6. Метасоматиты (аллохимические метаморфиты).....	18
7. Биосфера .....	20
8. Стратисфера.....	25
Терригенные и вулкано-терригенные (туффоидные) осадочные породы.....	25
Кремнистые породы.....	27
Карбонатные породы.....	28
Конкреции .....	30
Соляные породы .....	30
Угли .....	30
Черные сланцы .....	32
9. Марганец как индикатор литогенеза .....	34
Литература .....	37



