



УДК 550.8 014:553.31.265

ПАРАДОКСЫ ГЕОХИМИИ МАРГАНЦА

Я. Э. Юдович

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар
yudovich@geo.komisc.ru

Как впервые подчеркнуто В. И. Вернадским (1934 г.), геохимия марганца несет черты парадоксальности. Эта парадоксальность объясняется мощным влиянием биоса, обеспечивающим такой характер процессов концентрации и рассеяния, окисления и восстановления марганца, которые зачастую идут, казалось бы, вопреки законам термодинамики. На основе обобщения современных данных выделены и описаны девять парадоксальных черт геохимии и рудогенеза марганца.

Ключевые слова: *геохимия марганца, Вернадский, железомарганцевые конкреции (ЖМК), осадочный рудогенез.*

PARADOXES OF Mn-GEOCHEMISTRY

Ya. E. Yudovich

Institute of Geology of Komi SC UB RAS, Syktyvkar

V. I. Vernadsky (1934) pointed for the first time, that Mn-geochemistry has some paradoxical features due to the strongest action of bios. Such the action causes some redox state, concentration and dispersion processes which are in contrast with «normal» thermodynamics. Based on modern data outline, nine paradoxes are showed and described.

Keywords: *Geochemistry of Mn, V. I. Vernadsky, Fe-Mn nodules, sedimentary ore genesis.*

На черты парадоксальности в геохимии марганца обратил внимание еще В. И. Вернадский. Он же дал и гениально верное объяснение причины этой парадоксальности: она заключается в мощном влиянии биоса на поведение марганца, обеспечивающее концентрацию и рассеяние, окисление и восстановление Mn, идущие, казалось бы, вопреки законам термодинамики [4].

В наши дни объем фактического материала в геохимии Mn неизмеримо возрос; главным источником новой информации стал океан и специфические стратифицированные морские бассейны, о которых во времена Вернадского почти ничего не знали. Что касается роли биоса, то и она теперь наполнилась конкретным (и зачастую поразительным) содержанием (например, [13, 14]).

Ниже мы попытаемся обрисовать некоторые парадоксальные моменты в геохимии Mn — так они представляются нам на основе нашего регионально-геохимического опыта (регион севера Урала, Тимана и сланцевой зоны Пай-Хоя) [11, 28, 29, 36], а также на осмыслении литературы по геохимии и рудогенезу марганца, в которой выделяется основополагающий очерк, составленный Г. Н. Батуриным в 1986 г. и до сих пор не имеющий себе равных по широте и глубине обобщения [2]. Из современных работ выделяется «синтетичес-

кая» концепция В. С. Савенко [18], развивавшаяся им на протяжении 20 лет. Она дает новое истолкование феномена ЖМК — генезиса железомарганцевых конкреций океана, которые формировались с фантастически низкой скоростью (не имеющей аналога в геологии) — порядка первых сантиметров за миллион лет! При этом пелагические осадки, на которых лежат «непотопляемые» ЖМК, накапливались на три порядка быстрее (хотя тоже по меркам «шельфовой» седиментации, создавшей практически всю стратисферу, т. е. крайне медленно, со скоростями в сантиметры за тысячу лет).

Ниже мы с долей условности разделим материал на две части: (1) особенности «кларковой» геохимии Mn и (2) особенности концентраций Mn в нескольких генотипах марганцевых руд: никопольских, океанских ЖМК и аллювиальных.

ПАРАДОКСЫ «КЛАРКОВОЙ» ГЕОХИМИИ МАРГАНЦА

Парадокс № 1 («главный парадокс Вернадского») — поразительное несходство эндогенной и гипергенной геохимии марганца

Все другие парадоксы по отношению к этому главному парадоксу являются частными случаями и обычно прямо или косвенно с ним связаны. В своем очерке «Геохимическая история мар-

ганца», опубликованном в 1934 г. [4, с. 82—100], В. И. Вернадский подчеркнул две особенности геохимии Mn, резко отделяющие ювенильные процессы, протекающие в магмосфере, от фреатических (метаморфических) и вадозных (гипергенных — биосферных).

1. В ювенильных процессах Mn находится в состоянии изоморфного рассеяния в двухвалентном состоянии Mn(II) и почти не образует собственных минералов в изверженных горных породах, будучи тесно связанным с преобладающими по массе Fe, Mg, Ca. «Большая часть ювенильного марганца сосредоточилась в них в виде многочисленных изоморфных подмесей, главным образом в силикатах, алюмосиликатах, алюмоборосиликатах, ферросиликатах, ферритах, алюминатах, фосфатах, титанатах и сложных титаносиликатах» [4, с. 84]. Хотя собственные минералы марганца в ювенильных процессах иногда и встречаются (скакит $MnCl_2$ в вулканических эманациях), «массы, ими образуемые, ничтожны» [4, с. 83].

2. В биосфере и стратисфере марганец находится в окисленном состоянии в формах Mn(III) и Mn(IV). Здесь он дает мощные концентрации в виде «многих десятков» собственных минералов, из которых самыми стойкими являются пиролюзит MnO_2 и полианит MnO_2^1 .

¹ Так называли кристаллическую разновидность пиролюзита.



Различие эндогенной и гипергенной геохимии марганца настолько велико, что фактически $Mn(II)$ и $Mn(III, IV)$ выступают как два разных химических элемента! Поэтому возникает вопрос: «Какая сила создает эту концентрацию марганца в поверхностной земной оболочке, которая очищает марганец от других элементов, с которыми он так связан повсюду в других нахождении?» [4, с. 91]. Хотя в 1934 г. Вернадский еще не имел «полного ответа» на свой вопрос, ему было ясно, «что в этой концентрации марганца два явления имеют наибольшее значение: **живое вещество и природная вода**», при том что «природная вода термодинамической оболочки, нами изучаемой, всегда полна жизни и что все ее химические реакции в значительной, ясно уловимой мере определяются химическими свойствами живого вещества. Ее кислород к тому же всегда биогенный» [4, с. 92].

Поэтому Вернадский решительно поддержал идеи своих предшественников о биогенной природе аморфных оксигидроксидов Mn — так называемых *вадов*²: «Никакое другое объяснение не соответствует наблюдаемым фактам» [4, с. 92]. Как известно, через полвека работами минералогов школы акад. Ф. В. Чухрова **бактериальная природа вернадита** ($Mn^{4+}, Fe^{3+}, Ca, Na)(O, OH)_2 \cdot nH_2O$) была доказана экспериментально [32]. Вернадит образуется при очень быстром бактериальном окислении Mn^{2+} в корях выветривания и при формировании океанских ЖМК. Замечательно, что на первое место по значимости в биосферной геохимии Mn Вернадский ставил именно микробиологические процессы: «Мельчайшие существа, центры энергии, лучистой космической энергии Солнца, преобразованные процессами жизни, вызывают величайшие по земному масштабу геохимические явления. Они совершенно изменяют геохимическую историю марганца» [4, с. 92].

Парадокс № 2: высокая биофильность и, напротив, весьма умеренная органофильность марганца

Будучи обязательным компонентом многих ферментов-оксидаз, марганец постоянно присутствует в живом веществе — как в растениях, так и в животных. Если ограничиться одним морским планктоном — наиболее важным для геохимии марганца компонентом биосферы, и принять современную оценку среднего содержания

Mn в морской воде 0.027 мкг/л [2] (а не 2 мкг/л , фигурировавшие даже у А. П. Виноградова в его замечательной книге [6]), то при медианном содержании Mn в сухом планктоне $15 \pm 6 \text{ г/т}$ [34], средний коэффициент биологического поглощения марганца составит $15 \text{ г/т} / 2.7 \times 10^{-5} \text{ г/т} = 5.6 \times 10^5$. Таким образом, марганец оказывается высоко биофильным элементом, в чем проявляется *концентрационная функция живого вещества* (по Вернадскому). Уже во времена Вернадского были известны некоторые растения и животные, сильно концентрирующие марганец: обитающая на литорали морская трава *Zostera maritime*, наземная *Carex hirta* (осока мохнатая), лишайники, некоторые грибы, бактерии *Crenotrix* и *Leptotrix*; последние содержат до $6-7 \%$ Mn . Кроме этих бактерий-автотрофов, аналогичных ферробактериям, Вернадский указывал еще почвенную гетеротрофную бактерию *Bacterium manganicum*, способную окислять карбонат марганца [4, с. 93–94]. **Этому процессу в последнее время придан исключительное значение в истории биосферы**, связывая с ним переход от аноксигенного фотосинтеза (с помощью бактериохлорофилла) — к оксигенному, которому в ходе биологической эволюции «научились» цианеи, производя его с помощью хлорофилла [25].

Однако *барьерная функция* органического вещества (т. е. отмершего и подвергнувшегося постмортальному изменению живого вещества) проявилась слабо. Действительно, Mn (в отличие от многих других биофильных «микроэлементов», например, Mo , Cu , Zn , Co) не накапливается в углеродистых биолитах — почвах, углях и черных сланцах [5, 33, 34], г/т:

бурые угли	100 ± 5 ,
каменные угли	70 ± 6 ,
черные сланцы	$440-880$,
почвы	850 .

Разница оценок кларка Mn в черных сланцах обусловлена разницей методики расчетов, но в любом случае кларк Mn в них (при отсутствии вулканогенного привноса!) не выше, чем в почвах, а в почвах лишь незначительно выше, чем в нормальных осадочных породах (740 г/т [8]). Что касается углей, то марганец аттестуется как элемент *неуглефильный*: коэффициент его углефильности (среднее содержание Mn в золах 500 г/т /среднее содержание в осадочных породах

740 г/т) равен 0.7 . Дело в том, что реализации барьерной функции ОВ (т. е. надкларковому накоплению Mn в углеродистых биолитах) мешает проявление *транспортной функции* ОВ, а именно формирование марганцем *растворимых комплексов* с гумусовым ОВ в виде фульвокислот (ФК) и гуминовых кислот (ГК). Например, в морской воде согласно обобщению В. С. Савенко на растворенную форму $Mn_{орг}$ приходится $20-30 \%$ всего растворенного марганца [18, с. 100]. Поэтому **в средах, где концентрируется ОВ, вынос марганца в форме $Mn_{орг}$ резко преобладает над его накоплением!** [33, с. 532].

Парадокс № 3 («парадокс Ронова»): фациальный антагонизм кларкового и рудного (осадочного) марганца

Кларковый марганец отчетливо льнет к относительно глубоководным фациям, тогда как рудный марганец осадочного генотипа, наоборот, скопляется на мелководье — на самом убогом нижекларковом фоне. Этот парадокс был подмечен А. Б. Роновым [16], который именно на этом основании усомнился в теории поставки рудного марганца с континента [22]. Действительно, в огромном большинстве случаев на фациальном профиле *континентальные* $\Rightarrow$ *прибрежно-морские* $\Rightarrow$ *более глубоководные* $\Rightarrow$ *пелагические фации* околоскларковые концентрации Mn нарастают. Эта эмпирическая закономерность настолько надежна, что может служить даже индикатором глубоководных фаций [31]. Между тем гигантские или очень крупные месторождения олигоценовые Никополь, Большой Токмак, Мангышлак, Чиатугра, меловые Марокко и Грут-Айленд относятся к заведомо мелководным, вплоть до литоральных!

Парадокс разрешается полным отказом от жесткой привязки Mn к корам выветривания на континенте (в случае олигоцена Паратетиса совершенно мифическим) и радикальным изменением механизма осадочного рудогенеза, а именно — **заменой терригенного марганца на гидrogenный (мариногенный)**. Это означает полное признание знаменитой идеи Д. Г. Сапожникова [20], еще в 1967 г. взглянувшего на Черном море как на потенциальный ресурс рудного марганца [21]. Осадочные месторождения «олигоценового генотипа» сформировались скорее всего путем выплес-

² Так называли порошковатую землистую разновидность псиломеланов.



кивания («Мп-апвеллинг»?) на аэрируемое мелководье огромного ресурса растворенного марганца, накопленного в длительно существовавших эвксинных бассейнах [15, 20, 31]³.

Парадокс № 4 — странное сочетание фациального и вулканического факторов вышекарловского накопления марганца

В 1968 г. в фамене-турне Елецкой («карбонатной») зоны Печорского Урала нами был обнаружен *Подчеремский феномен* — накопление Мп в депрессионных фациях глинистых и/или кремнисто-глинистых известняков [28], как потом оказалось, еще ярче проявленный севернее — в нижнем карбоне р. Кожым [35]. Этот феномен был сразу же истолкован в духе «разнужданного актуализма» по аналогии с накоплением Мп в современных впадинах Балтики, где Мп заведомо терригенный. Но такое объяснение просуществовало только до начала наших работ в палеобатиальной Лемвинской (сланцевой) зоне севера Урала и Пай-Хоя, когда выяснилось, что в стратиграфическом интервале D_3^2 – C_1^1 находится огромный по протяженности (надрегиональный) *вулканогенный марганцевый геохимический горизонт* [26, 30]. И тогда вдруг выяснилось, что и в палеошельфовой Елецкой (карбонатной) зоне в депрессионных фациях накапливался именно вулканогенный марганец. *«Но тогда отчего обогащение Мп проявилось только в депрессионных фациях Елецкой зоны и совершенно незаметно в мелководных? Причина могла состоять в том, что депрессии на шельфе были гидродинамическими ловушками для Мп-взвеси не только терригенной, но и талассогенной, поступавшей со стороны геосинклинального моря, где эта взвесь могла образоваться при окислении эксгалятивных Fe и Мп, поступавших в бассейн при подводном вулканизме»* [28, с. 143].

А поскольку в депрессионных фациях хорошо сохраняется органическое вещество, то они, как общее правило, — черносланцевые. И, таким образом, *именно в способности депрессионных фаций быть ловушками гидротермального (= эксгалятив-*

ного) марганца и заключается причина формирования так называемых марганцевосных черносланцевых формаций, что было особенно характерно для докембрийских морских бассейнов. К этой идее уже давно пришли многие геологи и, в частности (с наиболее сильной аргументацией), Е. М. Гурвич, изучавшая месторождения марганца в рифейских черносланцевых формациях Енисейского кряжа [10].

ПАРАДОКСЫ «РУДНОЙ» ГЕОХИМИИ МАРГАНЦА

Парадокс № 5 — поразительное несходство Никополя и Чиатуры

Этот парадокс почему-то до сих пор никем не был отмечен; между тем во всех учебниках олигоценовые месторождения-гиганты — южно-украинские (Никополь, Большой Токмак) и грузинские (Чиатура) — издавна объединяют в единый осадочный генотип, который называют либо «никопольским», либо «никопольско-чиатурским». Действительно, черты сходства этих месторождений совершенно очевидны: геологический возраст руд (пренебрегая деталями: в Грузии не промышленное оруденение заходит и в верхи мела—эоцен и в низы миоцена), минеральный состав руд (включая элементы фациальной зональности: от карбонатных через смешанные к оксидным), их мономарганцевый состав (опять-таки пренебрегая деталями — признаками сульфидного оруденения в Грузии), строгая стратиформность полого залегающих рудных тел и огромные запасы высокопроцентных марганцевых руд.

Однако «всё остальное» различается коренным образом. Совершенно не одинакова палеогеография олигоценового рудогенеза: на Украине это была трансгрессия Паратетиса на плоский континент древнего Украинского кристаллического щита, а в Грузии — на срединный Квирильский массив с палеозойским фундаментом и мел-эоценовым чехлом, с очень сложным «клавишным» рельефом, обусловленным разломами фундамента и чехла. Соответственно различались и продукты терригенного сноса: на Украине это был, по-видимому, сильно усредненный материал эрозии докембрийских

кристаллических пород, а в Грузии — разнородный материал, поступавший из весьма пестрого по вещественному составу обрамления Квирильской депрессии — Дзирульского массива на востоке, Окрибского поднятия на севере, Аджаро-Триалетского поднятия на юге [24]. В олигоцене Украины мы не видим никаких признаков вулканизма; рудовмещающая толща сугубо терригенная, крайне мелководная, сформированная в бухтах и заливах вдоль кромки низменного континента. В Грузии же в рудоносной толще доминируют силициты-спонголиты, присутствуют опалиты, глауконититы, фосфаты, сульфиды, в породах содержится масса клиноптилолита, в подрудных и надрудных слоях имеются настоящие бентониты [1] — все это совершенно явные признаки вулканизма или по крайней мере (как считают грузинские геологи [9]) гидротермальной активности⁴. И породы рудоносной толщи здесь отнюдь не мелководные, а в самой глубокой части Квирильской депрессии (с наиболее мощными и богатыми рудами) терригенный снос в период рудообразования вообще был почти полностью выключен.

Получается, что однотипные руды сформировались в совершенно разных тектонических, палеогеографических и фациальных обстановках! Этот парадокс разрешается точно так же, как и предыдущий: отказом от терригенного источника марганца и принятием концепции Д. Г. Сапожникова, согласно которой марганцевосные эвксинные воды Паратетиса могли трансгрессировать как в пределы кратона (на юге Украины), так и в пределы Кавказской подвижной области (в Грузии).

Парадокс № 6 («первый парадокс В. С. Савенко»): океанские ЖМК существуют и растут, не растворяясь, — вопреки термодинамике!

В экспериментах В. С. Савенко по определению растворимости синтезированных оксигидроксидов Мп(IV) в 0.7 М растворе NaCl при «океанской» температуре около 6 °С было показано, что «растворимость свежееосажденных оксигидроксидов марганца (IV) должна быть равной ~50 мг/л, что намного больше концентрации марганца в придон-

³ Механизм этого апвеллинга мог быть либо экзогенным-гидродинамическим, как предполагал Д. Г. Сапожников — при подъеме глубинных вод в устьях проливов и возле островов [20], либо тектоническим, как считал А. А. Рожнов, т. е. вследствие поднятия по разломам отдельных блоков морского дна [15].

⁴ Однако эта идея сомнительна, ибо в гидротермальных рудах Мп тесно связан с Fe, чего как раз нет в осадочных месторождениях никопольско-чиатурского типа.



ных водах и имеет тот же порядок величины, что и в поровых водах пелагических осадков» [18, с. 88]. Это означает, что в резко недосыщенной марганцем морской воде (по современным оценкам, всего на уровне $0.0-0.0n$ мкг Mn/л — [2], океанские ЖМК теоретически существовать не могут — они должны растворяться. Парадокс разрешается вполне сказочным путем — вследствие того, что злая волшебница Кинетика побеждает добрую волшебницу Термодинамику [27]. Оказывается, «накопление <...> на дне океана ЖМК, которые, исходя из относительно высокой растворимости, должны растворяться в морской воде, объясняется смещением динамического равновесия растворение — осаждение в пользу последнего <...>» [18, с. 85]. Это смещение состоит в том, что седиментационный поток Mn в осадок превышает диагенетический поток Mn из осадка:

- Седиментационный поток взвешенного Mn в пелагиали океана, принимая скорость седиментации $1-3$ мм/1000 лет, плотность осадка 1.5 г/см³ и содержание в нем Mn = 0.4% $(4-12) \cdot 10^{-7}$ г/см² в год.

- Диагенетический поток растворенного Mn из пелагического осадка, оцененный по аналогии с потоком биогенного Si $3.4 \cdot 10^{-9} - 3.5 \cdot 10^{-8}$ г/см² в год.

Как видим, седиментационный поток «как минимум в 10 раз превышает максимальную оценку потока растворения»; это и позволяет объяснить причину парадоксальной сохранности ЖМК в океане [18, с. 134].

Что касается природы Mn в оседающей взвеси, то *эта взвесь в основном биогенная* и содержит, по оценкам А. П. Лисицына [12], в среднем не менее 500 г/т Mn (с нарастанием по мере приближения ко дну до 1000–1800 г/т). В такой взвеси, как показало изучение седиментационных ловушек, установленных на разных горизонтах водного столба в океанах, марганец может присутствовать как в сорбированной форме (Mn_{сорб}), так и в составе устойчивых к растворению бактериальных капсул (Mn_{био}), вклад которых в валовое содержание взвешенного марганца, по видимому, является вполне реальным [2, с. 60]. Осаждение такой взвеси порождает осадки, сильно обогащенные марганцем по сравнению с любыми осадочными породами. Например, в северной части Тихого океана верхняя пленка осадков толщиной 3 мм содержит в среднем 5770 г/т марганца [2, с. 68]. В такой пленке величина Mn/Al (0.087) почти в во-

семь раз повышена против среднего для осадочных пород континентов (0.012), а величина Mn/Fe составляет 0.14 (против 0.020) [17].

Парадокс № 7 («второй парадокс В. С. Савенко»): подобно озерным и морским, океанские ЖМК — тоже диагенетические, несмотря на ничтожные содержания $C_{орг}$ в пелагических осадках

Как известно, в течение нескольких десятилетий диагенетические морские и озерные ЖМК противопоставлялись океанским, которые считались особым генотипом — существенно седиментационным. Такое разделение исходило из убогих содержаний $C_{орг}$ в пелагических осадках, что, казалось бы, совершенно исключало возможность диагенетического подтока растворенного марганца к поверхности раздела осадок/вода, где и формируются океанские ЖМК [7, 22]).

Однако В. С. Савенко подверг эту идею радикальному пересмотру. Согласно его концепции, развитой в 1984–2004 гг., в пелагических осадках, которые выглядят полностью окисленными, и где, как раньше считали, восстановительный диагенез невозможен, *в действительности такой процесс происходит — но в столь тонкой поверхностной пленке (порядка нескольких миллиметров), которая при существующей методике опробования донных осадков просто не фиксируется*. Рассмотрев важнейшие прямые данные о сохранении во взвеси, уловленной в седиментационных ловушках, 3–5 % $C_{орг}$ даже на глубине 4–5 км, он заключил: «<...> представления о невозможности диагенеза в пелагических осадках из-за недостатка органического вещества не подтверждаются данными прямых наблюдений, но при этом мы должны признать, что диагенетические процессы в глубоководных осадках ложа океана идут в тонком поверхностном слое, становясь малозаметными уже в верхних нескольких сантиметрах» [18, с. 59].

При этом лишается силы и важное возражение о том, что эти 3–5 % $C_{орг}$ относятся к весьма инертному остатку бывшего ОВ, неспособному к диагенетическим реакциям. Дело в том, что *бактериальный зообентос, разлагающий это остаточное ОВ, добавляет к нему свою активную биомассу* в количестве 0.1–1.0 г/т $C_{орг}$ (или ~0.01 от массы ОВ). «Казалось бы, — пишет В. С. Савенко в полной гармо-

нии с идеологией Вернадского, — *такая ничтожная масса лабильного органического вещества не может иметь сколько-нибудь существенного значения, однако следует иметь в виду важнейшее свойство живой материи — способность к самопроизводству, что делает обитающие на границе раздела вода–осадок организмы постоянно действующим фактором диагенетических преобразований*» [18, с. 59].

Парадокс № 8 («парадокс Дж. Бьюкенена — Г. Н. Батурина»): присутствие в ЖМК восстановленных фаз (сульфидов, самородных металлов и интерметаллидов)

Как известно, аутигенное рудное вещество ЖМК состоит из оксидов железа (III) и марганца (IV) — рентгеноаморфной Fe(OH)₃, полиморфов FeOOH (гётита, акагитита, лепидокрокита, фероксигита δ -Fe³⁺OOH), вернадита, бёрнесита, бузерита, асболоана, асболоана-бузерита и тодорокита, с малой примесью еще почти десятка других минеральных фаз марганца и железа. Однако образование всех перечисленных минералов требует окислительной среды, что исключает нахождение в данном парагенезисе сульфидов и самородных металлов. Более того, с помощью меченого ⁵⁵Fe было показано, что при pH=8 в среде обводненных морских осадков MnO₂ действует на сульфиды железа как окислитель, превращая моносulfид в серу и сульфат, а пирит — в тиосульфат [37]. Следовательно, сосуществование сульфидов железа с Fe-Mn минералами ЖМК — теоретически запрещено. Тем не менее сульфиды (причем заведомо аутигенные) в ЖМК присутствуют! По свидетельству Я. В. Самойлова [19, с. 42], Дж. Бьюкенен (Buchanan, 1881) первым указал на присутствие восстановленной серы в некоторых ЖМК. Он полагал, что эта сера — остаток от бывшего окисления FeS₂, не дошедшего до конца. А уже в наши дни в ЖМК были обнаружены пирит, халькопирит, пентландит, виоларит, пирротин и троилит [3], а также самородные Cu, Fe, Al, Zn и маггемит [14]. Заметим, что наличие в ЖМК магнетитовых и вюститовых сферул было установлено еще в 1884 г. Дж. Мерреем и А. Ренаром в отчете об экспедиции на «Челленджер».

Объяснить этот парадокс можно единственным способом, как это сделала Г. Н. Лысюк в 1991 г. [14, с. 62]:



«Присутствие в основной массе конкреций, представленной интенсивно окисленным веществом, восстановленных форм свидетельствует о микролокальной геохимической зональности конкреций, т. е. о наличии в них микроскопических очагов резко восстановительных условий⁵. Такие условия могут создаваться локальными скоплениями органического вещества». Аналогично трактует этот феномен и В. С. Савенко [18, с. 11].

Парадокс № 9 — эфемерность аллювиальных концентраций Mn («парадокс Ю. А. Ткачева»)

В гумидной зоне Mn периодически концентрируется в аллювии боковым смещением русла — но это же смещение и уничтожает возникшую концентрацию!

Согласно Ю. А. Ткачеву [23], геохимия Fe и Mn в аллювии полностью определяется циклическими гидрологическими процессами. В половодье вода заливают большую часть поверхности поймы, инфильтруясь в аллювий. Это повышает уровень грунтовых вод, так что он достигает поверхности поймы. При спаде воды и возврате реки в свое русло начинается фильтрация грунтовых вод по аллювию к берегам реки. Это движение вод к реке и их выклинивание в берегах происходит почти постоянно. В процессе этой циркуляции грунтовые воды дважды преодолевают геохимические барьеры. «Первый из них — восстановительный — представляет собой богатую гумусом дерново-луговую почву на поверхности поймы. Другим восстановительным барьером служит обширная заболоченная территория поймы, удаленная от русла. Там же, где пойма покрыта лесом, хвойно-лиственная гумусовая подстилка и лежащая под ней почва также образуют геохимический барьер. Вода, первоначально содержащая равновесное с атмосферой количество растворенного кислорода, теряет его на окисление органики, при этом ее Eh понижается <...>. Поэтому в грунтовых водах поймы присутствуют растворенные Fe (II) и Mn(II).

По мере спада половодья и дальнейшего падения уровня воды в реке <...> соответственно снижается уровень грунтовых вод. Между зеркалом грунтовых вод, располагающемся в этот момент в верхней части руслового аллювия, и пойменным аллювием образуется зона аэрации. Атмосферный воз-

дух подсасывается в эту зону вдоль песчано-гравийных пластов от берегов реки, а также через толщу вышележащих песков и супесей руслового аллювия близ берегов реки, еще не покрытых пойменными отложениями и растительностью. Кислород растворяется в грунтовых водах, Eh их повышается и достигает максимума в зоне выклинивания грунтовых вод в берегах реки, т. е. образуется другой, на этот раз окислительный геохимический барьер <...>. В период после половодья этот геохимический барьер расширяется в стороны от реки сообразно падению уровня грунтовых вод и подосу в аллювий воздуха.

Таким образом, водяной «вдох» долины совершается через поверхность поймы весной в течение короткого периода половодья, а «выдох» — через толщу аллювия, медленно, в течение остального периода гидрологического года <...>. Грунтовая вода <...>, фильтруясь вдоль слоев аллювия <...> переносит растворенные элементы, а приближаясь к реке и выклиниваясь у берега, встречает окислительный барьер и формирует минерализацию» [23, с. 17].

Однако боковая миграция русла реки постоянно смещает возникшую зону минерализации: последняя наращивается на фронте миграции и уничтожается (растворяется) в тыловой части зоны в результате выхода за пределы окислительно-восстановительного барьера. «Таким образом, — заключает Ю. А. Ткачев, — Fe-Mn минерализация имеет эфемерный характер, и время ее существования определяется скоростью перемещения русла. Когда формирование отдельного сегмента аллювия заканчивается, на внешней его стороне образуется стабильная, которая вскоре заторфовывается и погребается под самыми верхними горизонтами пойменного аллювия. Ясно, что этот механизм не может породить сколько-нибудь значительных рудных тел. Во-первых, возможное время формирования их ограничено, во-вторых, количество мобилизованного из аллювия грунтовыми водами рудного Fe-Mn материала незначительно» [23, с. 17].

Таковы некоторые (наиболее яркие) парадоксы в геохимии Mn. Еще раз повторим, что все они прямо или косвенно связаны с Главным парадоксом Вернадского.

Краткие выводы

1. Как впервые подчеркнуто Вернадским (1934 г.), геохимия марганца несет черты парадоксальности. Эта парадоксальность объясняется мощным влиянием биоса, обеспечивающим такой характер процессов концентрации и рассеяния, окисления и восстановления Mn, что они иногда идут, казалось бы, вопреки законам термодинамики.

2. На основе обобщения современных данных, количество которых со времен Вернадского значительно возросло, выделены и описаны девять парадоксальных черт геохимии Mn, из которых пять относятся к рудным концентрациям Mn и четыре — к «кларковой» геохимии Mn, в том числе к распределению Mn на фациальном профиле и его поведению в углеродистых биолитах.

С первым вариантом рукописи знакомились ведущие российские специалисты в области геохимии и рудогенеза марганца: профессора Ю. А. Ткачев и В. С. Савенко, доктора г.-м. наук Г. Н. Батури и А. И. Брусницын, канд. г.-м. наук В. В. Середин. Их благожелательность и ценные замечания оказали на автора общеукрепляюще-отрезвляющее воздействие. Всем им — моя сердечная благодарность!

Литература

1. Андрущенко П. Ф., Хамхадзе Н. И., Туманишвили Г. П. Некоторые данные о текстурно-структурных особенностях и минеральном составе вмещающих пород и марганцевых руд Чиатурского месторождения // Марганцевое рудообразование на территории СССР. М.: Наука, 1984. С. 217–227.
2. Батури Г. Н. Геохимия железомарганцевых конкреций океана. М.: Наука, 1986. 328 с.
3. Батури Г. Н., Дубинчук В. Т. Сульфидные минералы в железомарганцевых конкрециях Тихого океана // ДАН СССР, 1983, Т. 272. № 4. С. 950–953.
4. Вернадский В. И. 2. Геохимическая история марганца // Очерки геохимии. 7-е (4-е русское) издание. М.: Наука, 1983. С. 82–100.
5. Виноградов А. П. Геохимия редких и рассеянных элементов в почвах. Изд. 2-е, доп. М.: АН СССР, 1957. 237 с.
6. Виноградов А. П. Введение в геохимию океана. М.: Наука, 1967. 213 с.
7. Волков И. И., Штеренберг Л. Е. Основные типы железомарганцевых руд в современных водоемах // Литол. и полезн. ископаемые, 1981. № 5. С. 4–26.

⁵Выделено мной — Я. Ю.



8. Григорьев Н. А. Среднее содержание химических элементов в горных породах, слагающих верхнюю часть континентальной коры // Геохимия, 2003. № 7. С. 785–792. 9. Гогинвили В. Г., Хамхадзе Н. И., Гуниава В. Д. Генетические типы кремнисто-марганцевой минерализации Закавказья // Геология и геохимия марганца. М.: Наука, 1982. С. 140–147. 10. Гурвич Е. М. Углеродистые марганценозные формации // Геол. рудн. месторожд., 1980. Т. 22. № 2. С. 76–84. 11. Данилов М. А., Юдович Я. Э. Первая находка осадочных марганцевых руд в Северном Приитиманье // Рудообразование на Тимане и севере Урала. Сыктывкар, 1981. С. 94–99. (Тр. Ин-та геол. Коми фил. АН СССР. Вып. 34). 12. Лисицын А. П. Процессы океанской седиментации. Литология и геохимия. М.: Наука, 1978. 392 с. 13. Лысюк Г. Н. Биоминеральные микроструктуры оксидных марганцевых агрегатов // Природа, 2004. № 2. С. 65–68. 14. Лысюк Г. Н. Минералогия океанических железомарганцевых конкреций. СПб.: Наука, 1991. 120 с. 15. Рожнов А. А. Сравнительная характеристика марганцевых месторождений атасуйского и никопольско-чиатурского типов // Геология и геохимия марганца. М.: Наука, 1982. С. 116–121. 16. Ронов А. Б., Ермишкина А. И. Распределение марганца в осадочных породах // Геохимия, 1959. № 3. С. 206–225. 17. Ронов А. Б., Ярошевский А. А., Мигдисов А. А. Химическое строение земной коры и геохимический баланс главных элементов. М.: Наука, 1990. 182 с. 18. Савенко В. С. Физико-химический анализ процессов образования железомарганцевых конкреций в океане. М.: ГЕОС, 2004. 156 с. 19. Самойлов Я. В., Титов А. Г. Железомарганцевые желваки со дна Черного, Балтийского и Баренцева морей // Тр. Геол. и минерал. музей им. Петра Великого Российской АН, 1922. Т. III (1917–1918). Вып. 2. С. 25–112. 20. Сапожников Д. Г. Возможные источники металла при образовании марганцевых месторождений // Марганцевое рудообразование на территории СССР. М.: Наука, 1984. С. 4–13. 21. Сапожников Д. Г. Об условиях образования марганцевых месторождений юга Русской платформы и Крымско-Кавказской геосинклинали // Геол. рудн. месторожд., 1967. Т. 9. № 1. С. 74–87. 22. Страхов Н. М., Штеренберг Л. Е., Калинин В. В., Тихомирова Е. С. Геохимия осадочного марганцеворудного процесса. М.: Наука, 1968. 495 с. (Тр. ГИН АН СССР. Вып. 185). 23. Ткачев Ю. А. Взаимодействие геологических и геохими-

ческих процессов в долинах рек // Уральск. геол. журн., 2008. № 5 (65). С. 16–21. 24. Хамхадзе М. И., Туманишвили Г. П. Палеотектонические особенности локализации марганцевых руд Квирильской депрессии // Марганцевое рудообразование на территории СССР. М.: Наука, 1984. С. 227–235. 25. Хоробрых А. А., Терентьев В. В., Климов В. В. Участие Mn-бикарбонатных комплексов в эволюционном переходе от аноксигенного фотосинтеза к оксигенному // Проблемы ранней эволюции фотосинтеза: Сер. «Гео-биологические системы в прошлом». М.: ПИН РАН, 2011. С. 107–124. 26. Юдович Я. Э. Геохимические горизонты стратисферы [1] // Вестник Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН, 2008: № 2. С. 27–35. [2], № 3. С. 18–22. 27. Юдович Я. Э. Почему Fe-Mn-конкреции имеют ядра? // Вестник Ин-та геологии, 2007. № 8. С. 7–10. 28. Юдович Я. Э. Региональная геохимия осадочных толщ. Л.: Наука, 1981. 276 с. 29. Юдович Я. Э., Беляев А. А., Кетрис М. П. Геохимия и рудогенез черносланцевых формаций Пай-Хоя. СПб.: Наука, 1998. 366 с. 30. Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Геохимические и минералогические индикаторы вулканогенных продуктов в осадочных толщах.

Екатеринбург: УрО РАН, 2010. 412 с. 31. Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Геохимические индикаторы литогенеза (литологическая геохимия). Сыктывкар: Геопринт, 2011. 740 с. 32. Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Минеральные индикаторы литогенеза. Сыктывкар: Геопринт, 2008. 564 с. 33. Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Токсичные элементы-примеси в ископаемых углях. Екатеринбург: УрО РАН, 2005. 655 с. 34. Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Элементы-примеси в черных сланцах. Екатеринбург: УИФ Наука, 1994. 304 с. 35. Юдович Я. Э., Майдль Т. В., Андреев Г. И. и др. Геохимия опорных разрезов нижнего карбона и перми на р. Кожиме // Литология и геохимия палеозойских формаций севера Урала и Пай-Хоя. Сыктывкар, 1979. С. 3–36. (Тр. Ин-та геол. Коми фил. АН СССР. Вып. 28). 36. Юдович Я. Э., Шишкин М. А., Лютиков Н. В., Кетрис М. П., Беляев А. А. Геохимия и рудогенез черных сланцев Лемвинской зоны севера Урала. Сыктывкар: Пролог, 1998. 340 с. 37. Schippers A., Jurgensen B. B. Oxidation of pyrite by manganese dioxide in marine sediments // Geochim. Cosmochim. Acta, 2001. Vol. 65. № 6. P. 915–922.

Рецензент

к. г.-м. н. Г. Н. Лысюк

Поздравляем



Якова
Эльевича
ЮДОВИЧА

с 45-летием работы
в Институте геологии
Желаем здоровья
и дальнейших творческих успехов!