



УДК 550.4

ГИДРОТЕРМАЛЬНАЯ ГЕОХИМИЯ МАРГАНЦА. ОБЗОР*

Я. Э. Юдович, М. П. Кетрис

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

Во второй части статьи (начало см. в Вестнике, 2013, № 1) на примерах ряда континентальных и субмаринных гидротермалитов и термальных вод рассмотрены корреляционные связи Mn и величины марганцевого модуля с Fe, Ca, P и некоторыми литохимическими модулями, что позволяет выявить особенности поведения марганца в гидротермальных растворах.

Ключевые слова: марганец, геохимия, гидротермы, корреляционный анализ.

HYDROTHERMAL GEOCHEMISTRY OF MANGANESE

Ya. E. Yudovich, M. P. Ketris

Institute of geology of Komi SC UB RAS, Syktyvkar

This is the second part of entire article (part 1 see in Vestnik-2013, № 1). Correlations of Mn in some continental and submarine hydrothermal solutions and Mn-deposits are discussed. Such correlations help in the interpretation of Mn-behavior in hydrotherms.

Keywords: manganese, geochemistry, hydrotherms, correlation analysis.

О поведении марганца в гидротермальных процессах можно судить двумя способами: а) путем анализа гидротермалитов, т. е. твердых продуктов гидротермальной минерализации; б) путем анализа самих гидротерм, несущих рудное вещество в растворенной и/или взвешенной формах. Конечно, по понятным причинам гидротермалиты изучены неизмеримо лучше, чем порождавшие их гидротермы. Если материал о содержаниях марганца в гидротермалитах огромен (и практически необозрим), то сведения о концентрации Mn в гидротермальных флюидах, напротив, весьма ограничены. Ниже мы рассмотрим некоторые примеры, позволяющие выявить корреляционные связи марганца в гидротермах и гидротермалитах.

1. Марганец в гидротермах

Имеются некоторые прямые наблюдения советских вулканологов на Камчатке, а также данные по субмаринным гидротермам.

1.1. Магматические газы. В четырех пробах магматических газов, взятых из двух fumarol конуса 2 на Северном прорыве Большого трещинного Толбачинского извержения (БТТИ, 1976 г.), имевших температуры 450–710 °С, были определены содержания элементов-примесей, в том числе Mn и Fe [7, с. 132]:

	Фумарола «Медная 1» Т 500–710 °С		Фумарола «Ядовитая» Т 450 °С	
Mn, мг/м ³	1.3	0.9	0.2	0.7
Fe, мг/м ³	9	10	9	14
Mn/Fe**	0.140	0.090	0.022	0.050

Если условно приравнять массу 1 м³ вулканических газов к массе такого же объема сухого воздуха при 0 °С (т. е. к 1.2929 кг), то массовая доля марганца в газах составит от 0.15 до 1.00 г/т, а железа — от 7 до 11 г/т. Значения марганцевого модуля ММ получаются в одном случае околокларковым (0.022) и в трех — значительно выше кларка (ММ) для базальтов: 0.050–0.140. Таким образом, при базальтовом БТТИ марганец в газовой фазе заметно отделялся от железа, ибо в самих базальтах Северного прорыва при содержаниях Mn = 0.16, Fe₂O₃ = 3.06, FeO = 6.99 % (Fe_{общ} = 8.88 %) [7, с. 8], величина ММ составляет только 0.014.

1.2. Марганец в гидротермах Челекена. На п-ове Челекен можно наблюдать современный гидротермальный процесс, приводящий к формированию сульфидной полиметаллической минерализации, выпадающей из восходящих кислых хлоридных рассолов с соленостью 240–270 г/л. Опубликованные анализы этих рассолов [6, с. 30–33] показывают (табл. 1), что содержания марганца стабильно высокие, в диапазоне от 11 до 50 мг/л.

Величина марганцевого модуля также очень высокая, на 1.5–2 порядка выше кларка изверженных по-

род. Марганец не коррелируется с минерализацией, с рН или Eh рассолов и содержаниями других ионов, таких как Ba и Sr, но марганцевый модуль обнаруживает четкую обратную корреляцию с величиной минерализации рассолов. Существует также позитивная связь величины ММ с рН — нарастание в менее кислых рассолах, хотя эта связь не столь четкая вследствие малого диапазона рН (рис. 1, а, б). Аналогичные данные получены и при опробовании вод Западной периклинали. При той же минерализации рассолов содержания Mn сохраняются стабильно высокими в диапазоне 11–14 мг/л при высоких значениях ММ — от 0.7 до 1.4. Если исключить из выборки пробы по горизонтам I и VII с экстремальными значениями ММ (1.30 и 0.26), то по оставшимся шести значениям устанавливается прямая корреляция Mn с рН (рис. 1, в).

1.3. Субмаринные гидротермы. Данные о субмаринных гидротермах появились только после развертывания Программы глубоководного бурения. На дне океана были открыты обширные поля так называемых металлоносных осадков — илов, обогащенных железом и марганцем в результате разгрузки на морское дно субмаринных эксгалиций, а затем и сами эти эксгалиции — «факелы» или «плюмы». Установлено, что в рифтовой зоне Восточно-Тихоокеанского поднятия (ВТП) на дно океана разгружаются гидротермы, несущие до 41 мг/л Mn; это означает, что по

*Окончание. Начало см. Вестник Института геологии УрО РАН, 2013, № 1. ** Наша оценка.



Таблица 1

Марганец в рассолах водоносных горизонтов II–XI ЮВ крыла Челекенской антиклинали. Опробование 7.05.1967

Составлено по данным Л. М. Лебедева и И. Б. Никитиной, 1983 г. [6, с. 30–33]

Горизонт	pH	Eh, mB	M, г/л	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Mn ²⁺	MM = Mn/Fe
				Mг/л			
II	6.00	150	262.327	1.17	18.30	48.00	2.47
III	5.75	125	263.296	3.73	16.60	50.50	2.48
IV	5.80	118	266.526	1.16	24.00	43.00	1.71
V	6.00	120	261.048	1.83	22.00	48.50	2.04
VII	5.80	160	270.490	1.06	22.50	23.00	0.98
VIII	5.80	135	273.454	2.46	20.00	10.80	0.48
IX	5.95	142	256.359	1.32	11.60	42.60	3.30
X	6.00	112	258.147	2.85	11.20	46.50	3.31
XI	5.95	170	238.219	1.25	16.70	42.00	2.34
XI	6.00	150	242.439	1.92	7.50	38.80	4.12

сравнению с морской водой они обогащены марганцем примерно в 8000 раз! Вследствие окисления растворенного марганца в зонах спрединга возникают «факелы» (плюмы) марганценовой взвеси, впервые обнаруженные в районе Галапагосского спредингового центра. Очевидно, что именно разнос течениями марганценовой взвеси порождает металлоносные осадки, поля которых обычно льнут к зонам спрединга [2].

В книге А. В. Дубинина приведено 15 анализов взвеси всплывающего плюма на гидротермальном поле Рейнбоу в Срединно-Атлантическом хребте [4, с. 122]. Содержание взве-

щенного Mn по 13 анализам составляет 8–12 нг/кг, в среднем 10.2 нг/кг, с двумя аномальными значениями (2.5 и 21.3 нг/кг). Фоновое содержание взвешенного железа на порядок выше и составляет в среднем 7.6 мкг/кг. Среднее фоновое значение марганцевого модуля получается очень низким — около 0.008, что отражает доминанцию во взвеси гидроксидов железа. Если изъять из выборки аномальные пробы, то обнаруживается отрицательная корреляция марганцевого модуля с Ca ($r = -0.62 > r_{0.05} = 0.65$) и P ($r = 0.66 > r_{0.05} = 0.65$). Таким образом, накопление в гидротермальной взвеси фосфатов сопро-

вождается уменьшением разделения гидротермального марганца и железа.

В гидротермальном плюме с нейтральной плавучестью (район ВТП) [4, с. 124] содержание взвешенного Mn оказывается на порядок выше, чем в более «молодом» всплывающем плюме: в среднем по 14 пробам оно достигает 75.7 нг/кг при содержаниях Fe 8.7 мкг/кг и Al 1.1 мкг/кг. Марганцевый модуль также получается в среднем гораздо более высоким, чем во всплывающем плюме, — около 0.100. Таким образом, по мере остывания гидротермального плюма и окисления содержащихся в нем Fe(II) и Mn(II) происходит протекающий на

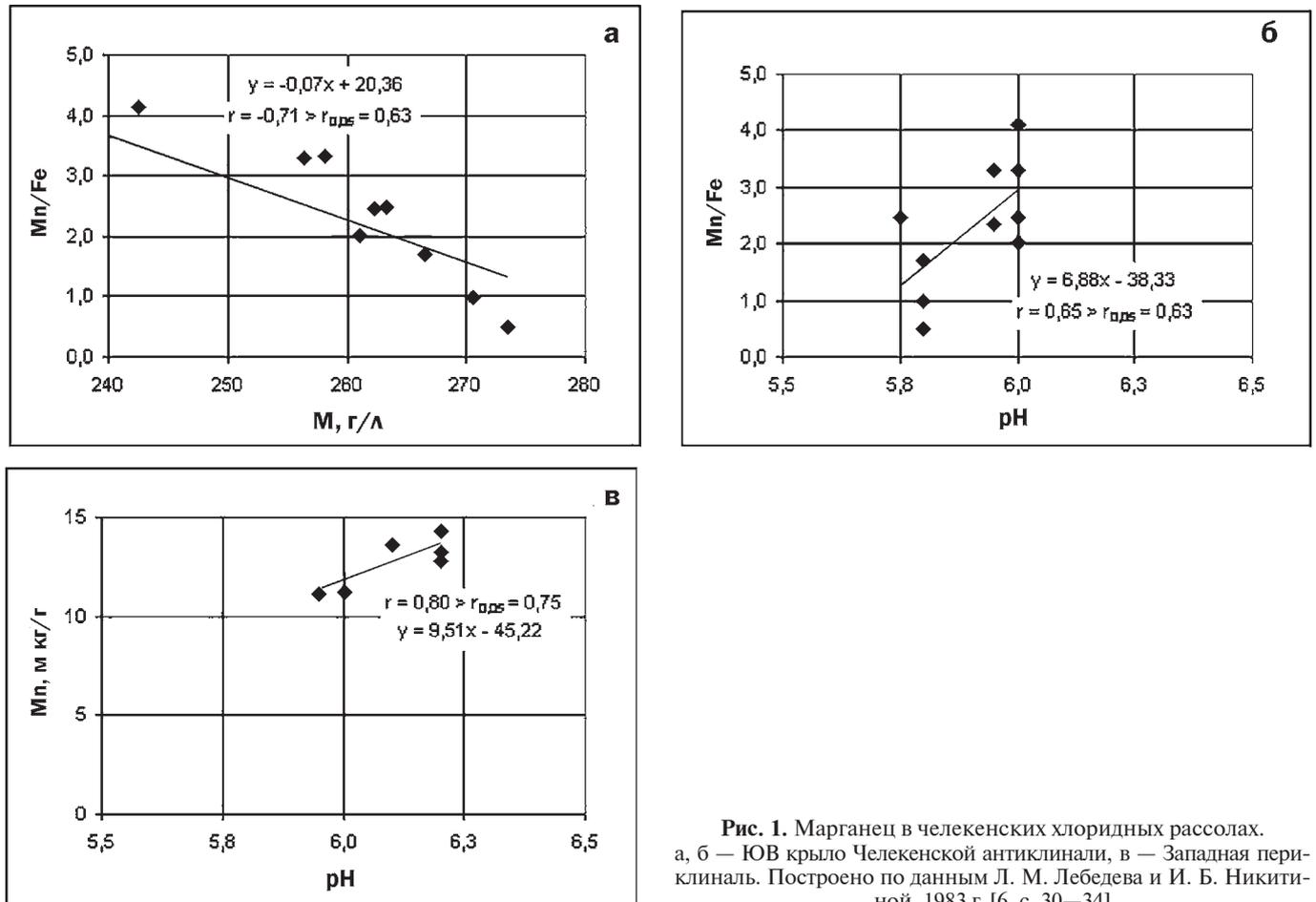


Рис. 1. Марганец в челекенских хлоридных рассолах. а, б — ЮВ крыло Челекенской антиклинали, в — Западная периклиналь. Построено по данным Л. М. Лебедева и И. Б. Никитиной, 1983 г. [6, с. 30–34]

глазах наблюдателя процесс отделения Mn от Fe. Если из общей выборки (15 проб) изъять одну пробу с аномально низким содержанием марганца (4.4 нг/кг), то обнаружится значимая связь Mn—Al (рис. 2). Видимо, по мере коагуляции алюминиевого золя он обогащается марганцем.

2. Марганец в континентальных гидротермалитах

Как уже было сказано, материал по геохимии и минералогии марганца в гидротермальных проявлениях практически необозрим. Мы рассмотрим здесь лишь единичные примеры, в частности такие, где статистическая обработка табличных данных позволяет выявить корреляционные связи марганца с другими компонентами гидротермалитов. Заведомо континентальные Mn-гидротермалиты могут быть условно разделены на *катагенетические* (?) с не всегда ясной природой материнских гидротерм и *вулканогенные*, когда источником тепла является магма. Те и другие могут быть только эпигенетическими, сформированными в разломных зонах среди давно литифицированных толщ.

2.1. Марганец в камчатских и курильских гидротермалитах. Материнские гидротермы здесь разгружаются непосредственно на вулканических полях. На Камчатке перегретые хлоридно-натриевые гидротермы превращают базальты, андезитобазальты, дациты и их туфы в глины, аргиллиты, цеолитизированные аргиллиты, кварц-адуляровые метасоматиты и пропицитизированные породы, сложенные каолинитом, монтмориллонитом, опалом, гидрогематитом, слюдой, морденитом, хлоритом, альбитом, кварцем, адуляром, эпидотом и пиритом [8, с. 44—45]. Содержание

марганца в этих породах околочларковое, в среднем 0.11 %; при среднем содержании $Fe_2O_3 + FeO$ около 6.6 %, среднее значение марганцевого модуля ММ также получается околочларковым — 0.020 при вариациях от 0.010 до 0.038. По выборке 11 проб гидротермалитов наблюдается корреляция MnO с литохимическими модулями: гидролизатным (ГМ) и фемическим (ФМ), а также с MgO, CaO и более слабая — с $Fe_2O_3 + FeO$ (с соответствующими значениями коэффициента корреляции: 0.83, 0.86, 0.88, 0.82 и 0.62). Судя по этим данным вероятным носителем Mn в таких образованиях может быть продукт аргиллизации — монтмориллонит.

В Долине Гейзеров, в кальдере Узон, в горячих источниках (Паужетских, Киреунских, Больше-Баннских и др.) происходит отложение кремнистых осадков, как рыхлых, так и плотных, называемых *гейзеритами* [8, с. 90—93]. Марганца в таких осадках мало, по 14 пробам в среднем 0.021 %, что при среднем содержании $Fe_2O_3 + FeO$ 0.93 % дает среднее значение ММ несколько выше кларкового — 0.026, при колебаниях от 0.009 до 0.061. При этом MnO значимо коррелируется с $Fe_2O_3 + FeO$ и MgO ($r = 0.68 > r_{0.01} = 0.66$). По аналогии с предыдущей выборкой можно предположить, что Mn присутствует в монтмориллоните (?).

На о-ве Кунашир, на склонах и у подножия вулкана Менделеева широко развиты кремнистые и кремнисто-гидроксидные осадки, выпавшие из кислых вод сульфатно-хлоридно-натриевого и сульфатного состава. Судя по небольшой выборке анализов [8, с. 126—127], марганца здесь мало (в среднем 0.03 %), что при среднем содержании $Fe_2O_3 + FeO = 6.4$ (0.2—14.4) % дает среднее значе-

ние ММ заметно ниже кларкового: 0.010 (0.002—0.025). Очевидно, что при формировании осадков, содержащих гидроксиды Si, Fe и Al, марганец фиксируется слабее железа и отчасти выносится.

Камчатские травертины образуются в многочисленных горячих ключах (Налачевских, Щапинских, Верхнещапинских и др.) [8, с. 108—111]. Они сложены в основном карбонатом кальция и иногда, как в Долине Гейзеров и в Верхнещапинских источниках, резко обогащены марганцем (7.40—8.65 % MnO). При исключении трех таких аномалий (а также двух проб Налачевских травертинов с 18.0—18.3 % Fe_2O_3) среднее содержание MnO по выборке 14 проб составляет 0.2 % при колебаниях от 0.11 до 0.55 %. Таким образом, травертины и в среднем заметно обогащены марганцем, что при среднем содержании $Fe_2O_3 + FeO = 3.0$ % (0.8—5.9 %) дает среднее значение ММ = 0.119 (0.015—0.620) — это намного выше кларкового и указывает на сильное отделение марганца от железа в процессе гидротермальной карбонатной седиментации.

В горячих ключах Налачевской гидротермальной системы формируются также *железо-мышьяковые осадки*, содержащие до 30 % As_2O_5 и до 50 % Fe_2O_3 в виде аморфных гидроксидов; они ассоциируются с карбонатными и отчасти с кремнистыми осадками и формируются из теплых (75 °C) хлоридно-натриевых углекислых вод с минерализацией до 5 г/л [8, с. 118—121]. По очень неоднородной выборке (анализы разных лет) среднее содержание MnO по 17 анализам составляет 0.32 (0.11—0.71 %), что при среднем содержании $Fe_2O_3 + FeO = 24.9$ (2.5—50.1) дает среднее значение ММ несколько выше кларкового — 0.028 (0.007—

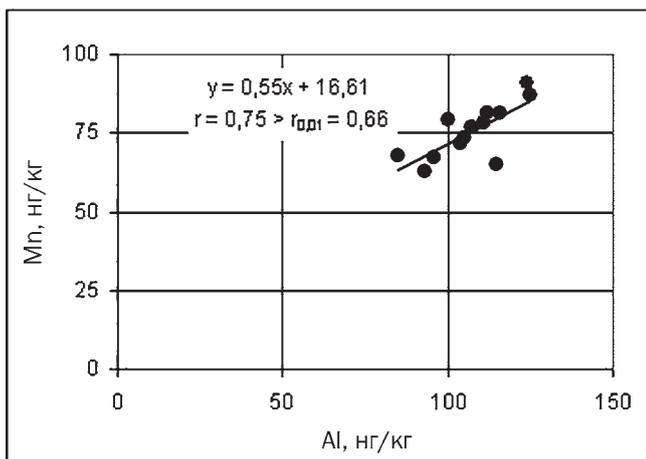


Рис. 2. Связь марганца с алюминием в нейтральном гидротермальном плюме на Восточно-Тихоокеанском поднятении. Построено по данным А. В. Дубинина, 2006 г. [4, с. 124]

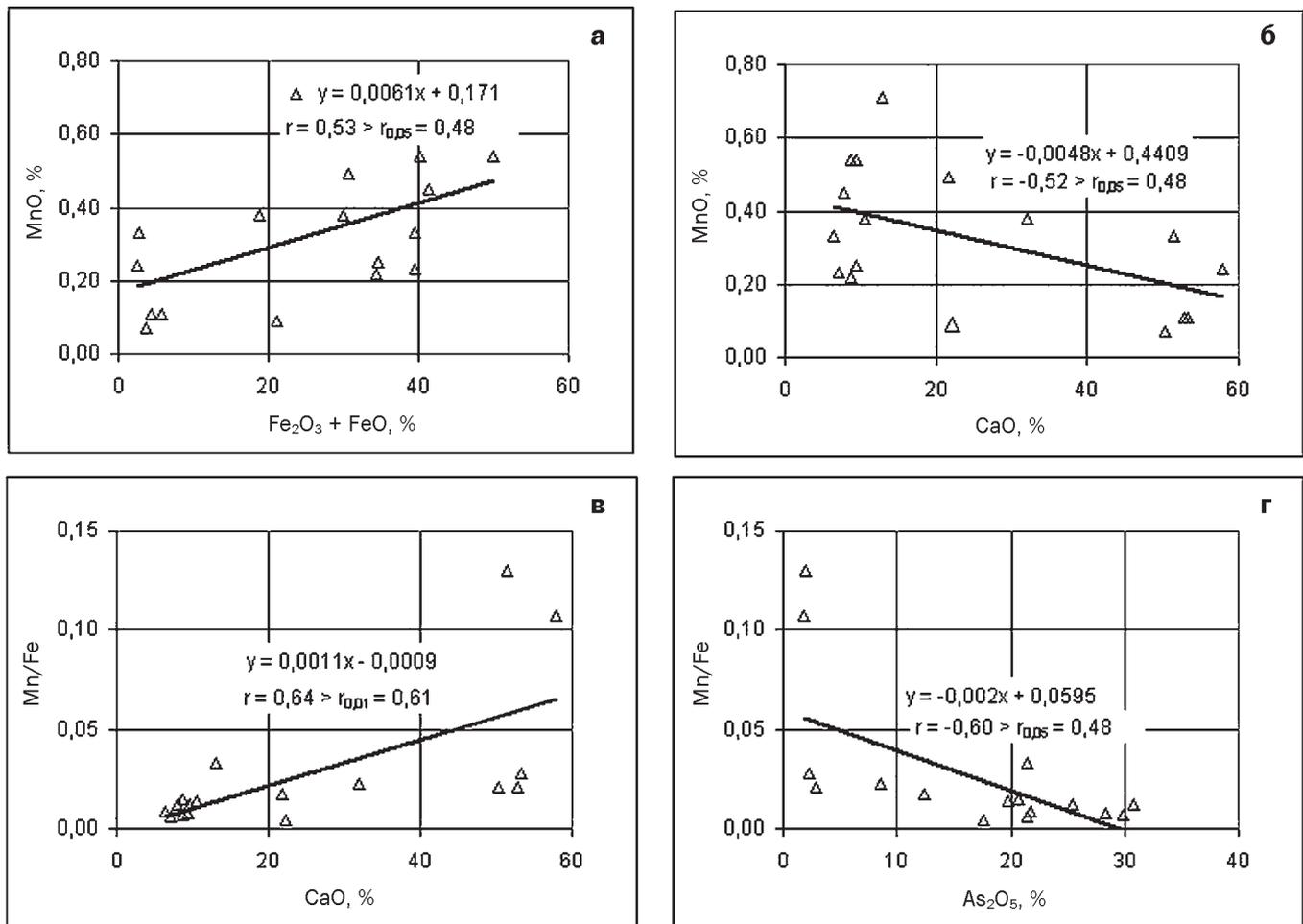


Рис. 3. Корреляции марганца (а, б) и марганцевого модуля (в, г) с железом, кальцием и мышьяком в железо-мышьяковых осадках Налачевской гидротермальной системы. Составлено по данным С. И. Набоко, 1980 г. [8, с. 118—121]

0.130). При этом марганец показывает прямую корреляцию с Fe и обратную — с Ca (рис. 3, а, б), а марганцевый модуль, наоборот, позитивно коррелируется с Ca и негативно — с As (рис. 3, в, г).

Такие связи позволяют предположить, что в этих рудных осадках Mn присутствует в основном в гидроксидах железа, причем накопление в осадках мышьяка тормозит отделение Mn от Fe, а увеличение карбонатности способствует такому отделению.

2.2. Марганцевая минерализация в ордовике Арканзаса. На севере центральной части штата Арканзас располагается промышленный марганцево-рудный район длиной 24 и шириной 4—8 миль с сотнями проявлений и месторождений марганцевых руд, которые начали разрабатывать еще с 1849 г. Однако только в 1928 г. здесь обнаружили первичные марганцевые руды, которые оказались не теми, которые добывались прежде — молодыми гипергенными оксидными (псиломелановыми и пиролюзитовыми), а древними гипогенными — карбонатно-оксид-

ными рудами, причем с промышленными содержаниями марганца [11]. Платформенный марганценовый ордовик представлен здесь двумя толщами — известняками *Fernville* и с несогласием перекрывающими их сланцами *Cason*. Марганценосны верхние 50—60 футов известняков, где присутствуют многочисленные стратиформные тела Mn-карбонатов в ассоциации с первичным гаусманитом и с развитыми по ним гипергенными оксидами Mn и Fe, и весьма интересные конкрециевидные карбонатные тела в сланцах *Cason*, представляющие собой замещенные гипогенными марганцевыми карбонатами (а затем гипергенными оксидами Mn и Fe, в пестроцветных «остаточных глинах») первично кальцитовые колонии водорослей-гирванелл. Гипогенная минеральная ассоциация в известняке *Fernville* образует следующий генетический ряд:

(0) исходный серый известняк ⇒ (1) Mn-карбонаты, представленные родохрозитом и разными Mn-Sa-карбонатами ⇒ (2) гаусманит-1 ± бементит-1 ⇒ (3) гематит ± браунит ⇒ (4) барит ⇒ (5) флюорит ± гаусма-

нит-2 ± бементит-2. (Иногда наблюдается также замещение барита родохрозитом-2).

После открытия этой гипогенной карбонатно-оксидной Mn-минерализации с примесью Mn-силикатов, барита и флюорита (а также с очень малыми примесями арсенопирита, галенита и пирита), американские геологи в 1940 г. были вынуждены в корне пересмотреть прежние представления о сингенетической природе стратиформного оруденения. Было доказано, что первичное оруденение было эпигенетическим и, по-видимому, телетермальным, причем в верхах известняка *Fernville* и в сланце *Cason* оно было одновременным. Локализацию гипогенной минерализации в верхней пачке известняка *Fernville* связывают с его повышенной пористостью, кавернозностью и трещиноватостью (результат древнего закарстования — до отложения сланцев *Cason*) в сочетании с глинистой покрывкой (т. е. самих этих сланцев). А локализация метасоматической Mn-карбонатной минерализации в сланцах легко объясняется тем, что карбонатные колонии гирва-



нелл послужили кальциевым геохимическим барьером для марганцевых растворов. Уже тогда, в начале 1940-х гг., американские геологи Х. Мизер и Д. Хьюитт [11] обратили внимание на черты геологического сходства арканзасского оруденения с миссисипским типом сульфидно-барит-флюоритовой минерализации и связали генезис гипотетических гидротерм (о которых в те годы ничего не знали) со значительным погружением осадочной толщи в пенсильванскую эпоху. *Теперь, когда надежно доказано, что миссисипский тип порождался седиментогенными металлоносными рассолами [1, 10], есть все основания предполагать, что и арканзасская гипогенная Mn-минерализация принадлежит к сходному типу и создавалась восходящим движением горячих марганцевых рассолов из глубоко погруженных частей осадочного бассейна по проницаемым пластам.* Такое сходство отнюдь не случайно; дело в том, что рассолы генетически связаны с эвапоритами, а во многих эвапоритах присутствуют геохимические аномалии марганца.

Общеизвестно, что формирование гипергенных руд в корях выветривания по субстрату былых гипогенных Mn-руд присуще практически всем Mn-рудам, поднятым тектоническими движениями к дневной поверхности (таковы все марганцевые гиганты на материках Гондваны). Поэтому смешивание гипергенных руд с гипогенными является нонсенсом. Примером такого нонсенса является трактовка В. И. Силаевым заведомо гипогенных Mn-минералов на Парнокском месторождении Приполярного Урала [3]. В число гипергенных он включил даже силикаты марганца — тефроит, родонит, сонолит и спессартин! [9].

2.3. Марганец в гидротермально измененных породах Сихотэ-Алиня. Гидротермальная Ag-Pb-Zn минерализация месторождения Южного в ЮВ крыле Главного Сихотэ-Алинского синклинория находится в термальном ореоле интрузий порфировидных гранитов. Околожильные гидротермально измененные породы сформировались по субстрату нижнемеловых терригенных пород (в основном песчаников и алевролитов) и отчасти силицитов и туффидов. Марганцевая минерализация в рудных жилах представлена сили-

катами — родонитом, пироксмангитом, кнебелитом, бустамитом; такая же минерализация присутствует и в околожильных гидротермально-измененных породах, хлорит-полевошпат-кварцевых, серицит-кварцевых и некоторых других [5]. Если из табличных данных В. Т. Казаченко [5, С. 72—74] исключить пять проб с аномальными содержаниями Mn, или Fe, или Ca, то в оставшейся выборке 54-х проб средние содержания MnO и $Fe_2O_3 + FeO$ составят 0.94 и 4.40 %, что дает значение марганцевого модуля (0.216) на порядок выше кларка земной коры. При этом MnO обнаруживает отрицательную корреляцию с TiO_2 , Al_2O_3 , CaO (рис. 4, а), MgO, Na₂O и позитивно коррелируется с железным модулем ЖМ (рис. 4, б). Марганцевый модуль наследует эти корреляции, но показывает позитивную корреляцию с SiO_2 (рис. 4, в) и более сильную, чем у марганца, отрицательную корреляцию с MgO (рис. 4, г).

Эти данные позволяют думать, что при осаждении из гидротермальных растворов Mn конкурировал за позиции в минералах с Ca и Mg, и накапливался параллельно с возра-

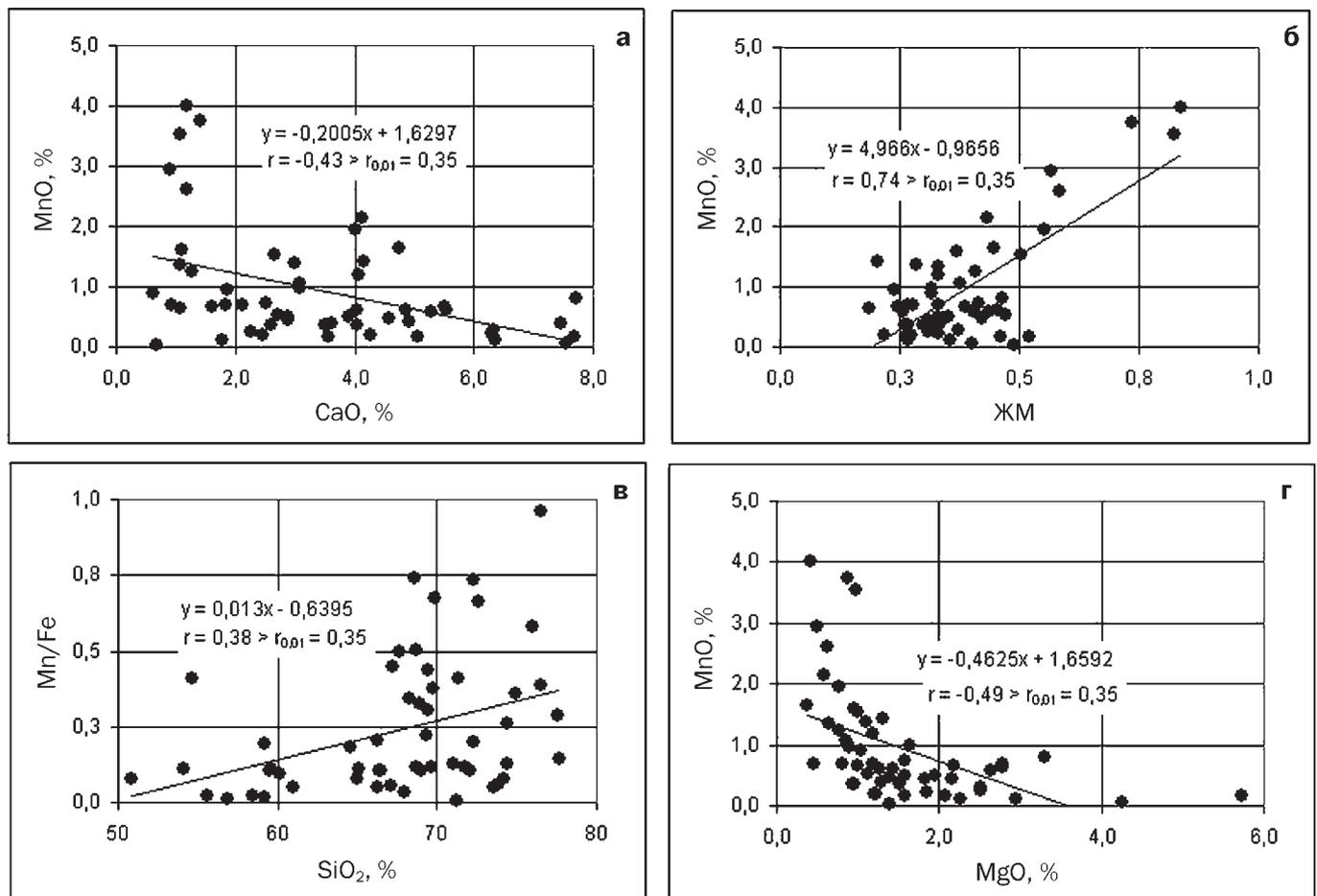


Рис. 4. Корреляции марганца (а, б) и марганцевого модуля (в, г) в гидротермально-измененных нижнемеловых терригенных отложениях Ag-Pb-Zn месторождения Южное на Сихотэ-Алине. Построено по данным В. Т. Казаченко, 2002 г. [5, с. 72—74]



станием в растворах концентрации Si и Fe/Al, т. е. скорее всего — при увеличении pH растворов, нараставшего по мере возрастания концентрации выщелоченных из вмещающих пород оснований. Эти выводы не противоречат суждениям В. Т. Казаченко о генезисе Mn, сделанным на основании термодинамического анализа минеральных парагенезисов.

3. Марганец в субмаринных металлоносных осадках

В книге А. В. Дубинина приведены анализы металлоносных осадков на Восточно-Тихоокеанском поднятии и в Гватемальской котловине [4].

3.1. Осадки ВТП. На рис. 5 показаны связи марганца в поверхностных осадках профиля через 17° ю. ш. на Восточно-Тихоокеанском поднятии [4, с. 156]. Совокупность из 19 проб явно неоднородна. В ней различаются карбонатные осадки (82—95 % CaCO₃) с фоновыми содержаниями марганца (в среднем 1500 г/т) и железа (в среднем 0.57 %) и соответствующим средним значением марганцевого модуля 0.320 и 8 «рудных» проб с высокими содержаниями Mn (0.75—3.36 %) и Fe (3.19—9.72 %); марганцевый модуль здесь пример-

но такой же, от 0.190 до 0.350. Все эти «рудные» осадки отличаются пониженной карбонатностью (от 14—68 до 0.5—4.6 % CaCO₃). Если ограничиться фоновой карбонатной выборкой, то устанавливаются значимые отрицательные корреляции Mn с карбонатностью и положительные — с железом и фосфором (рис. 5). Хотя в «рудной» выборке таких корреляций нет (очевидно, вследствие ее разнородности), ясно, что форма нахождения здесь марганца и железа та же самая, что и в фоновой, — оксидная.

3.2. Осадки Гватемальской котловины. На рис. 6 показаны связи марганца в поверхностных осадках Гватемальской котловины [4, с. 162]. Отмечается мощное обогащение осадков марганцем (в среднем 3.3 %) при невысоком содержании железа (в среднем 4.74 %), что дает чрезвычайно высокое значение марганцевого модуля (0.720), указывающее на сильное отделение марганца от железа в данном гидротермальном процессе. Это подтверждается и очень высокими величинами нормированного «нелитогенного» марганца (Mn/Al), равными в среднем 0.670, в шести пробах из двадцати даже превышающего единицу. По вы-

борке этих 20 проб обнаруживаются многочисленные значимые корреляционные связи марганца, MM и «нелитогенного» марганца. Содержания Mn позитивно коррелируются с фосфором и негативно — с алюминием и C_{орг}; MM позитивно коррелируется с фосфором и негативно — с теми же алюминием и C_{орг}; величина Mn/Al позитивно связана с фосфором ($r = 0.89 > r_{0,01} = 0.56$) и негативно — с Al ($r = -0.79 > r_{0,01} = 0.56$). Очевидно, что силикатное вещество осадка (Al) с содержащимся в нем C_{орг} служит разбавителем для оксидов марганца, а прямая корреляция Mn, Mn/Al и MM с фосфором означает общность формы нахождения Mn и P в составе гидроксидов Mn и/или Fe.

Заключение

Рассмотрение некоторых данных по геохимии марганца в континентальных и субмаринных гидротермах и гидротермалитах позволяет сделать несколько выводов.

1. В континентальных челекских гидротермах [6] установлена обратная корреляция величины марганцевого модуля с минерализацией рассолов и прямая — с величиной их pH.

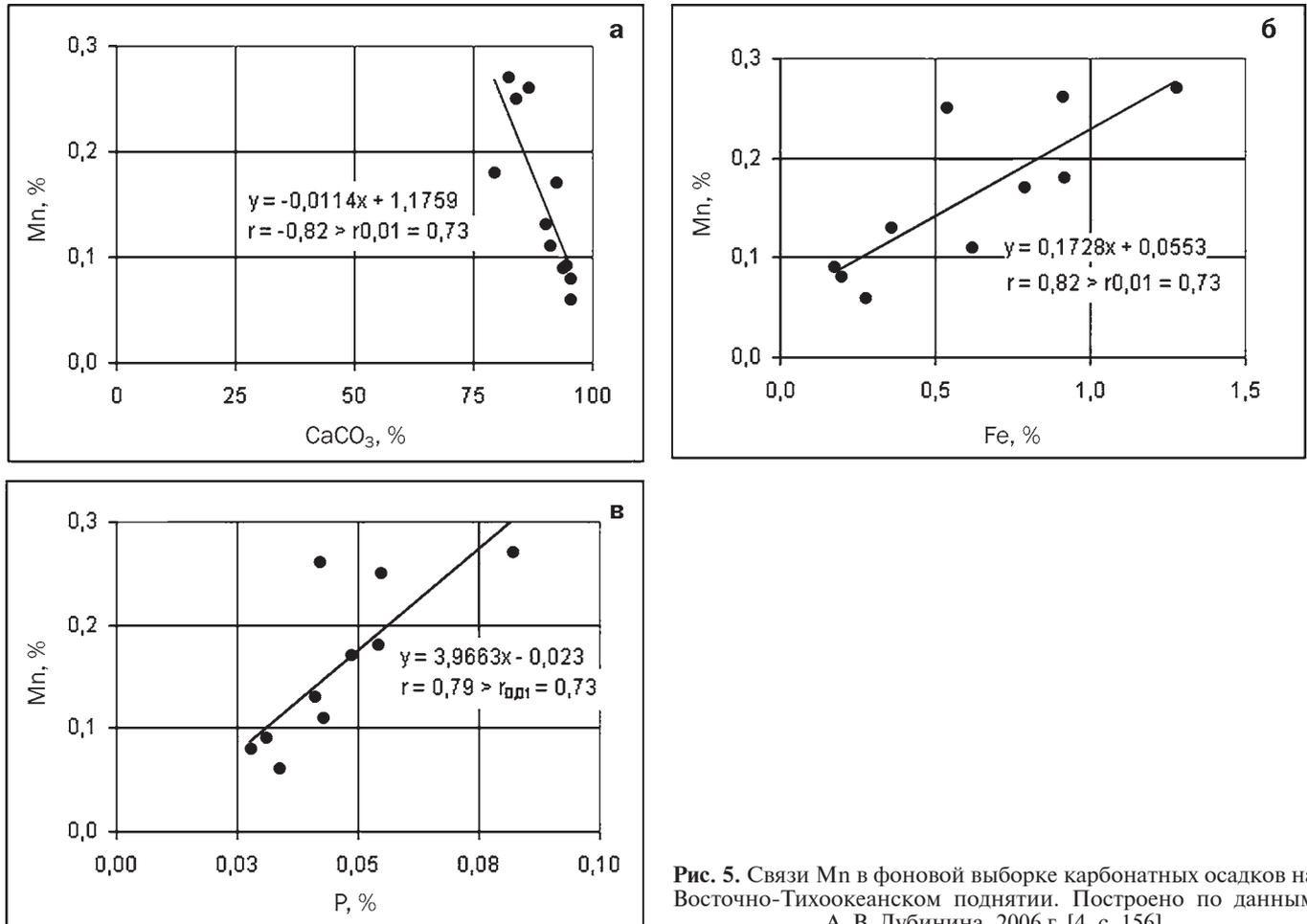


Рис. 5. Связи Mn в фоновой выборке карбонатных осадков на Восточно-Тихоокеанском поднятии. Построено по данным А. В. Дубинина, 2006 г. [4, с. 156]

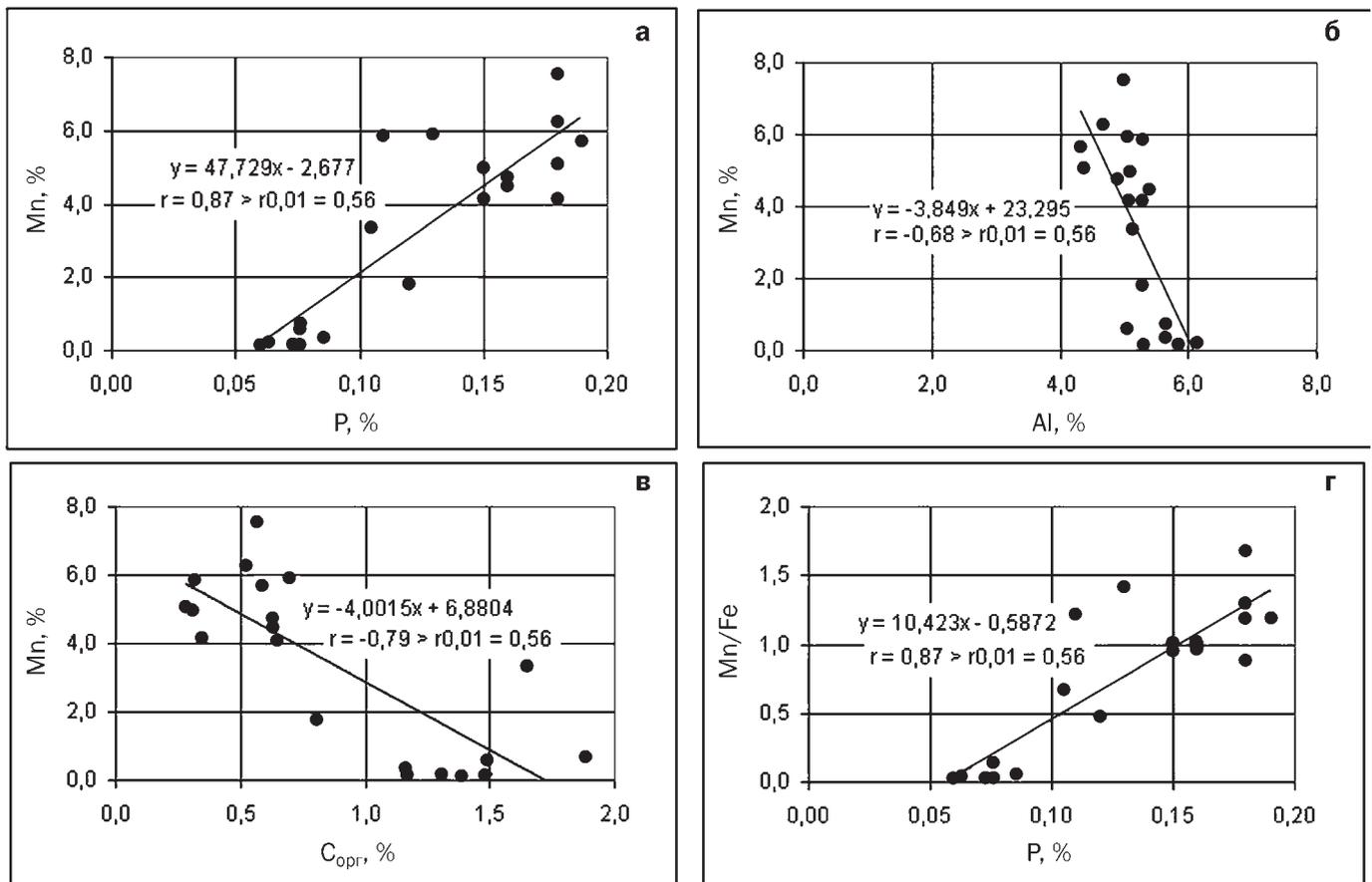


Рис. 6. Обогащенные марганцем и железом поверхностные осадки Гватемальской котловины. Построено по данным А. В. Дубинина, 2006 г. [4, с. 162]

2. В субмаринных гидротермальных плюмах, как следует из данных А. В. Дубинина [4], концентрации и связи взвешенного марганца зависят от эволюции плюма. В юном всплывающем плюме Рейнбоу в Атлантике значения ММ существенно понижены против кларкового, а содержание Мп отрицательно коррелируется с содержанием Са и Р. Видимо, накопление в гидротермальной взвеси фосфатов сопровождается уменьшением разделения гидротермальных 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 Мп от Fe по мере остывания плюма и окисления содержащихся в нем Fe(II) и Mn(II).

3. При формировании полиметаллических континентальных руд Сихотэ-Алиня в термальных ореолах гранитных интрузий (месторождение Южное) [5] концентрации Мп в гидротермальноизмененных породах, по-видимому, повышались по мере возрастания рН рудоносных растворов.

4. Среди континентальных гидротермалитов особого внимания заслуживают катагенетические (?) Мп-руды в ордовике Арканзаса [11], которые, по всей вероятности, порождены марганцевыми рассолами и в этом отношении сходны с Миссисипским типом концентраций Zn, Pb, Ba и F.

5. Пример Арканзасских руд показывает важность различия первичных гидротермальных руд и вторичных — гипергенных, образовавшихся в результате выветривания первых. Непонимание этого ведет к грубым ошибкам в оценке оруденения, примером чего является отнесение В. И. Силаевым [9] заведомо гидротермальных Мп-руд на Парнокском месторождении Полярного Урала к гипергенным [3].

Работа выполнена при поддержке проекта 12-Т-5-1003 «Геохимические индикаторы литогенеза».

Литература

1. Аглонов С. В., Лебедев Б. А. Нафтогенез: пространственные и временные соотношения гигантских месторождений. М.: Научный мир, 2010. 224 с.
2. Батурич Г. Н. Геохимия железомарганцевых конкреций океана. М.: Наука, 1986. 328 с.
3. Геохимия и рудогенез чер-

ных сланцев Лемвинской зоны севера Урала / Я. Э. Юдович, М. А. Шишкин, Н. В. Лютиков и др. Сыктывкар: Пролог, 1998. 340 с.
4. Дубинин А. В. Геохимия редкоземельных элементов в океане. М.: Наука, 2006. 360 с.
5. Казаченко В. Т. Петрология и минералогия гидротермальных марганцевых пород востока России. Владивосток: Дальнаука, 2002. 250 с.
6. Лебедев Л. М., Никитина И. Б. Челекенская рудообразующая система. М.: Наука, 1983. 240 с.
7. Меняйлов И. А., Никитина Л. П., Шапарь В. Н. Геохимические особенности эксгаляций Большого трещинного Толбачинского извержения. М.: Наука, 1980. 235 с.
8. Набоко С. И. Металлоносность современных гидротерм в областях тектоно-магматической активности. М.: Наука, 1980. 199 с.
9. Силаев В. И. Механизмы и закономерности эпигенетического марганцевого минералообразования. Екатеринбург: УрО РАН, 2008. 386 с.
10. Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Геохимические индикаторы литогенеза (литологическая геохимия). Сыктывкар: Геопринт, 2011. 740 с.
11. Miser H. D. Manganese carbonate in the Batesville district, Arkansas // U. S. Geol. Surv. Bull., 1941. № 921A. P. 1—94.

Рецензент

к. г.-м. н. Г. Н. Лысюк