



УДК 550.4

## ГЕОХИМИЯ МАРГАНЦА В КАРБОНАТНЫХ КОНКРЕЦИЯХ. ОБЗОР

Я. Э. Юдович, М. П. Кетрис  
Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар  
yudovich@geo.komisc.ru

Рассмотрены проблемы 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). Подтверждается идея о том, что формирование того или иного структурного типа Mn-карбонатов обусловлено условиями диагенеза, которые, в свою очередь, предопределялись факторами седиментогенеза: количеством органического вещества в осадках и скоростью осадконакопления. 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  $\text{Ca}_{0.50}(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn})_{0.50}[\text{CO}_3]$ . Отклонения от этого эмпирического правила (ф. е.  $\text{Ca} < 0.50$ ) редки и, возможно, не всегда достоверны. При формировании конкреционных Fe-карбонатов значения марганцевого модуля ( $\text{MM} = \text{Mn}/\text{Fe}$ ) сохранялись на окололарковом для земной коры уровне [Li, 2000], но резко возрастали при формировании Ca-карбонатов, свидетельствуя о сильнейшем диагенетическом отделении Mn от Fe.

Ключевые слова: марганец, геохимия, карбонатные конкреции, диагенез.

## MANGANESE GEOCHEMISTRY IN CARBONATE NODULES. A REVIEW

Ya. E. Yudovich, M. P. Ketris  
Institute of Geology, Komi SC UB RAS, Syktyvkar

Mn-bearing carbonate nodules may contain carbonate of two structural types: calcite (Mn-calcite, rhodochrosite, siderite, oligonite) and dolomite ones (Mn-dolomite and Mn-ankerite). An idea is discussed, that each structural Mn-carbonate type is determined by conditions of diagenesis. The latter, in turn, would be determined by sedimentation conditions, such as organic matter abundance and sedimentation rate. As a rule, dolomite-type Mn-carbonates have general structural formulae  $\text{Ca}_{0.50}(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn})_{0.50}[\text{CO}_3]$ , i. e. Mn occupies only Mg(Fe)-positions but not the Ca-positions. A deviation from such empirical rule is rare and may be not always reliable. Mn-module values ( $\text{MM} = \text{Mn}/\text{Fe}$ ) were near average for the Earth crust [Li, 2000] at Fe-carbonates formation but rose sharply at Ca-carbonate formation.

Keywords: manganese, geochemistry, carbonate nodules, diagenesis.

Марганец является самой характерной примесью в карбонатных конкрециях. Повышенные содержания Mn в карбонатных конкрециях настолько типичны, что сами по себе являются диагностическим признаком, а именно — помогают отличать конкреционный карбонат от неконкреционного [25]. Эта эмпирическая закономерность (накопление марганца) была названа нами «закономерностью Страхова» [25], поскольку именно академик Н. М. Страхов придавал ей большое значение [22]. Причина возникновения закономерности Страхова заключается в огромной разнице растворимости  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{MnCO}_3$ . Если произведение растворимости (ПР)  $\text{CaCO}_3$ , по данным химических справочников, составляет  $5 \times 10^{-9}$ , то термодинамическое ПР (т. е. произведение активностей) родохрозита  $\text{MnCO}_3$ , по последним экспериментальным данным А. В. Савенко [16], в 500 раз меньше —  $9.52 \times 10^{-12}$ . Поэтому в диагенезе

катионы  $\text{Mn}^{2+}$ , несмотря на то что концентрация их в иловом растворе, как правило, намного меньше, чем концентрация катионов  $\text{Ca}^{2+}$ , будут в первую очередь связываться с анионами  $\text{CO}_3^{2-}$ , и, таким образом, марганец будет «перекачиваться» из окружающего осадка в формирующуюся карбонатную конкрецию в виде изоморфной примеси по схеме:  $\text{Mn(III, IV)} (\text{твердая фаза осадка}) \Rightarrow \text{Mn}^{2+} (\text{иловый раствор}) \Rightarrow \text{Mn(II)} (\text{карбонатная конкреция})$  [25, с. 145]. Если же твердая или жидкая фазы осадка были обогащены марганцем (что характерно для многих вулканогенно-осадочных и депрессионных черносланцевых толщ), то станут возможным диагенетическое (или даже седиментационное) формирование собственных карбонатов марганца, в которых уже  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$  будут выполнять роль структурных примесей. Именно такую картину мы наблюдаем в черносланцевых палеозойских толщах Пай-Хоя [27], для ко-

торых характерно необыкновенное обилие карбонатных и карбонатсодержащих (карбонатно-кремнистых, карбонатно-бергериново-кремнистых, карбонатно-баритовых и др.) конкреций.

### 1. Ca-карбонаты с кальцитовым типом структуры. Ряд кальцита — родохрозита

Экспериментально установлено [8, с. 451], что между 50 и 80 %  $\text{MnCO}_3$  существует разрыв смесимости между  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{MnCO}_3$ . Однако в природных карбонатах нередко присутствуют фазы, в которых содержание Mn попадает в этот интервал. Такие фазы считают метастабильными. Так написано во многих учебниках, и в частности в современной сводке Дж. Мейнарда, 2003 г. [42, с. 298].

Согласно экспериментальным данным Ж. Мишара [43], коэффициент распределения Mn ( $\lambda_{\text{Mn}}$ ) при

осаждении  $\text{CaCO}_3$  составляет  $5.4 \pm 0.3$ . В эксперименте изучали кинетику вхождения марганца в формирующийся кальцитовый осадок при разных пересыщениях раствора (от 1 до 5.5), что равносильно разной скорости осаждения кальцита. Установлено, что чем быстрее кристаллизуется кальцит, тем меньше величина  $\lambda_{\text{Mn}}$ , согласно кинетическому уравнению:

$$\lg \lambda_{\text{Mn}} = -0.266 \lg R + 1.35,$$

где  $R$  — скорость кристаллизации в нмоль  $\text{CaCO}_3$  на 1 мг растущего кристалла в минуту [41]. Следовательно, при медленной диагенетической перекристаллизации известняков (а в эксперименте скорость перекристаллизации на 2—4 порядка меньше скорости прямого осаждения) можно ожидать обогащения новообразованных цементов (и конкреций) марганцем, что находится в полном согласии с наблюдениями над осадками или осадочными породами.

По данным А. В. Савенко [16], при  $\text{pH} = 8$  в морской воде растворимость родохрозита (по Mn) определена как  $\sim 10$  мкМ (т. е. около 0.55 мг Mn/л), но при подкислении среды она стремительно возрастает: на два порядка при снижении  $\text{pH}$  на единицу (до  $\sim 1000$  мкМ при  $\text{pH} = 7$ ). Из этого следует вывод, что образование родохрозита возможно только в восстановленных осадках, в которых концентрация Mn(II) достигает 200—500 мкМ (т. е. около 10—25 мг/л). Этот вывод находится в согласии с натурными данными о присутствии родохрозита в осадках Тихого океана [4, 36, 45], Берингова моря [38], Ландсортской впадины Балтики [40, 47].

Например, в осадках Ландсортской впадины Балтики в 1979 г. был описан парагенезис минералов железа и марганца, свидетельствующий о неравновесном диагенетическом процессе. Здесь сосуществуют сложный Mn—Ca—Mg-карбонат состава  $(\text{Mn}_{0.79}\text{Ca}_{0.10}\text{Mg}_{0.05})[\text{CO}_3]$ , Mn-фосфат, Mn-сульфид, Fe-карбонат, FeS и сложный Fe—Ca-фосфат состава  $(\text{Fe}_{0.86}\text{Ca}_{0.14})[\text{PO}_4]_2$ . Судя по величине  $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$ , равной  $-13$  ‰, в формировании карбоната принимал участие биогенный  $\text{CO}_2$ , выделявшийся в анаэробических осадках [47, с. 343].

Родохрозит, или чаще Са-родохрозит, описаны во многих осадочных толщах, имеющих возраст плейстоценовый [37], олигоценый [23], эоценовый [2, 44, 48], раннекарбонный [35], фамен-турнейский [27], девон-

ский [12], силурийский [26] и даже позднерифейский [7, с. 147].

Украинскими учеными детально изучалась Са-родохрозитовая конкреция из олигоценых глин Никопольского марганцеворудного бассейна [23, с. 113]. Вычисленный нами по 14 анализам средний состав конкреции показывает значительные примеси Са, Mg и Fe (%):  $\text{SiO}_2$  — 15.18,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 5.08,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — 3.50, MnO — 36.82, MgO — 3.88, CaO — 4.26,  $\text{P}_2\text{O}_5$  — 0.16. Силикатная примесь матрицы здесь не превышает 25 %, что означает мощное проявление конкреционного процесса с сильнейшим отделением марганца от железа (вероятно, унаследованного от исходного соотношения в воде стагнированного бассейна), что дает значение марганцевого модуля ( $\text{MM} = \text{Mn}/\text{Fe}$ ) 14.68 — в 734 раза выше кларкового для земной коры [39]. Величина MnO сильно коррелируется с валовым железом:  $r = 0.72 > r_{0.01} = 0.66$ . По 32 анализам вмещающих олигоценых глин [23, с. 94] при рудном содержании MnO, составляющем в среднем 20.5 (5—35) %, и среднем содержании  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO} = 7.8$  % величина MM получается равной 3.2, что в 160 раз выше кларка. Таким образом, диагенетический процесс (формирование Са-родохрозитовой конкреции) вдвое увеличил исходное (чрезвычайно высокое) значение марганцевого модуля.

В табл. 1 сведены данные, характеризующие марганецсодержащие Са-карбонатные конкреции из черносланцевых толщ девона и карбона Пай-Хоя, в которых данный (кальцитовый) структурный тип доминирует [27].

Марганец присутствует во всех конкреционных сидеритах, иногда в значительных количествах, вплоть до образования Fe—Mn-карбонатов — мангансидеритов и олигонитов с характерным рентгеновским рефлексом между сидеритовым (2.78) и родохрозитовым (2.85 Å). Например, изучавшиеся нами [27] пайхойские Fe—Mn карбонатные конкреции имели рефлекс в диапазоне от 2.79 до 2.84 Å:

Мангансидерит (2.79 Å):	$(\text{Fe}_{0.64}\text{Mn}_{0.24}\text{Mg}_{0.079}\text{Ca}_{0.05})\text{CO}_3$
Олигонит (2.80 Å):	$(\text{Fe}_{0.48}\text{Mn}_{0.33}\text{Mg}_{0.12}\text{Ca}_{0.07})\text{CO}_3$
Родохрозит Са—Fe (2.82 Å):	$(\text{Mn}_{0.77}\text{Ca}_{0.11}\text{Fe}_{0.10}\text{Mg}_{0.02})\text{CO}_3$
Родохрозит Са—Fe—Mg (2.84 Å):	$(\text{Mn}_{0.58}\text{Ca}_{0.17}\text{Fe}_{0.16}\text{Mg}_{0.09})\text{CO}_3$

Присутствие марганецсодержащих конкреционных сидеритов отмечалось во многих регионах и в толщах разного возраста, но чаще всего в угленосных [5, 14, 15, 18] и флишевых толщах [1, 23]. Конкреционные сидериты описаны в отложениях, имеющих возраст плиоценовый [23, с. 54—55], палеогеновый [15], нижнеюрский [5, 6], средне- и верхнеюрский [3, 18], верхнетриасовый—нижнеюрский [17, с. 134—135; 23, с. 93], пермский [14], карбонный [11, с. 52], девонский и карбонный [27], вендский [19], рифейский [7, с. 147]. Кроме того, седиментационные (?) сидериты широко распространены в архейских и карельских (раннепротерозойских) железорудных формациях [21]. Как было показано А. В. Македоновым в Печорском бассейне еще в 1942 г., конкреционные сидериты в угленосных отложениях являются отличными индикаторами континентальных (пресноводных) топофаций [14, 28].

Сидеритовые конкреции детально изучались украинскими геологами

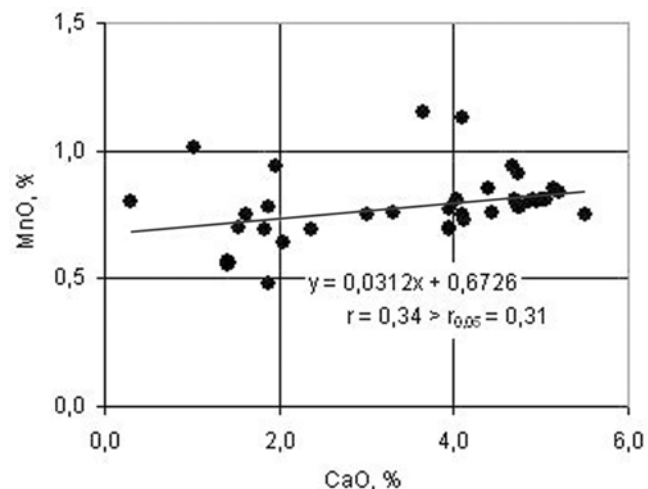


Рис. 1. Корреляция марганца с кальцием в сидеритовой конкреции на Яныш-Такыльском месторождении оолитовых железных руд в Керченском бассейне. Построено по данным Е. М. Шнюкова и др., 1969 г. [23, с. 54—55]



**Характеристики марганецсодержащих Са-карбонатных конкреций с кальцитовым типом структуры. Черносланцевые толщи фамена и турне Пай-Хоя. Наши данные [27]**

Образец	Описание	Карбонатные фазы и их рефлексы (Å) на дифрактограммах	Расчетная формула преобладающей карбонатной фазы
Ka21/390	Прослой белого мраморо-видного конкреоида в фаменских яшмоидах толщиной 0.05—0.15 м	Доминирует Mn-кальцит (3.00 Å) с малой примесью олигонита (2.80 Å)	
Ka57/1027	Зональная округлая конкреция 0.10×0.05 м в турнейских фанитах, руч. Грома-Шор	Доминирует Са-родохрозит (2.82 Å)	Са-родохрозит: $(Mn_{0.285}Ca_{0.127}Fe_{0.056}Mg_{0.032})CO_3$
Ka57/1026	Крупная зональная конкреция (0.75×0.35 м) в черных турнейских сланцах, руч. Грома-Шор	Резко доминирует Fe-Са родохрозит (2.82 Å) при ничтожной примеси Mn-кальцита (3.00 Å)	Fe-Са родохрозит: $(Mn_{0.76}Fe_{0.14}Ca_{0.09}Mg_{0.01})CO_3$

Таблица 2

**Характеристики марганецсодержащих Fe-карбонатных конкреций с кальцитовым типом структуры. Черносланцевые толщи девона и карбона Пай-Хоя. Наши данные [27]**

Образец	Описание	Карбонатные фазы и их рефлексы (Å) на дифрактограммах	Расчетная формула преобладающей карбонатной фазы
Ka75/1327	Однотипные «вороненые» с поверхности карбонатные конкреции в сланцах падейской свиты D <sub>2</sub> из района о-ва Марей-Го с пиритом или без него, обычно зональные, а также аналогичные по составу и облику конкрециды, имеющие вид «поленьев» разной длины (это форма будинирования компетентных прослоев конкрецидов в пластичных сланцах)	2.80 Å — олигонит	$(Fe_{0.556}Mn_{0.245}Mg_{0.148}Ca_{0.050})CO_3$
Ka77/1489		2.79 Å — Mn-сидерит	$Fe_{0.60}Mn_{0.20}Mg_{0.14}Ca_{0.06}CO_3$
Ka75/1460		2.79 Å — Mn-сидерит	$(Fe_{0.68}Mn_{0.28}Ca_{0.04})CO_3$
Ka75/1461	Соотношение интенсивностей рефлексов (Å) 2.80 (олигонит): 3.02 (кальцит) = 7.1:1.0	Олигонит: $(Fe_{0.49}Mn_{0.31}Mg_{0.12}Ca_{0.08})CO_3$	
Ka75/1328		2.81 Å — Mn-сидерит-олигонит	$(Fe_{0.478}Mn_{0.300}Mg_{0.141}Ca_{0.081})CO_3$
Ka75/1462a		2.80 Å — олигонит	$(Fe_{0.461}Mn_{0.363}Mg_{0.088}Ca_{0.088})CO_3$
Ka75/1466		2.80 Å — олигонит-Fe-родохрозит	$(Mn_{0.414}Fe_{0.389}Mg_{0.127}Ca_{0.070})CO_3$
Ka21/394	Конкрецидный прослой в черносланцевой пачке непосредственно над фаменскими яшмоидами	Соотношение интенсивностей рефлексов 2.82 Å (Fe-родохрозит): 2.88 Å (доломит) = 8.3:1	Fe-родохрозит: $(Mn_{0.64}Fe_{0.28}Ca_{0.06}Mg_{0.02})CO_3$

в пределах плиоценового Керченско-го железорудного бассейна [23, с. 54—55]. Вычисленный нами по 39 анализам средний состав сидеритовой конкреции из «табачных глин» в береговом обрыве Керченского пролива на Яныш-Такильском месторождении оолитовых железных руд показывает 0.78 % MnO, что при среднем содержании  $(Fe_2O_3 + FeO) = 49.99\%$  дает околосларковское значение марганцевого модуля  $Mn/Fe = 0.016$ . Следовательно, при диагенетическом формировании сидеритовой конкреции разделения марганца и железа не произошло. Выявляются значимые связи MnO как с величиной  $Fe_2O_3 + FeO$  ( $r = 0.41 > r_{0.05} = 0.31$ ), так и с CaO (рис. 1). Определенная размытость связей MnO с CaO может объясняться присутствием в конкреции фосфатного Са.

Коллекция конкреционных сидеритов (42 образца) главным образом из средне- и отчасти из верхнеюрских отложений Сысольской котловины была собрана О. С. Ветошкиной в двух карьерах и пяти обнажениях. Считается, что отложения средней юры континентальные, а верхней — морские, хотя заметной разницы химического состава тех и других сидеритов мы здесь не усматриваем. Если исключить один анализ с экстремальным содержанием MnO 4.54 % (карьер у д. Морово), то при средних содержаниях

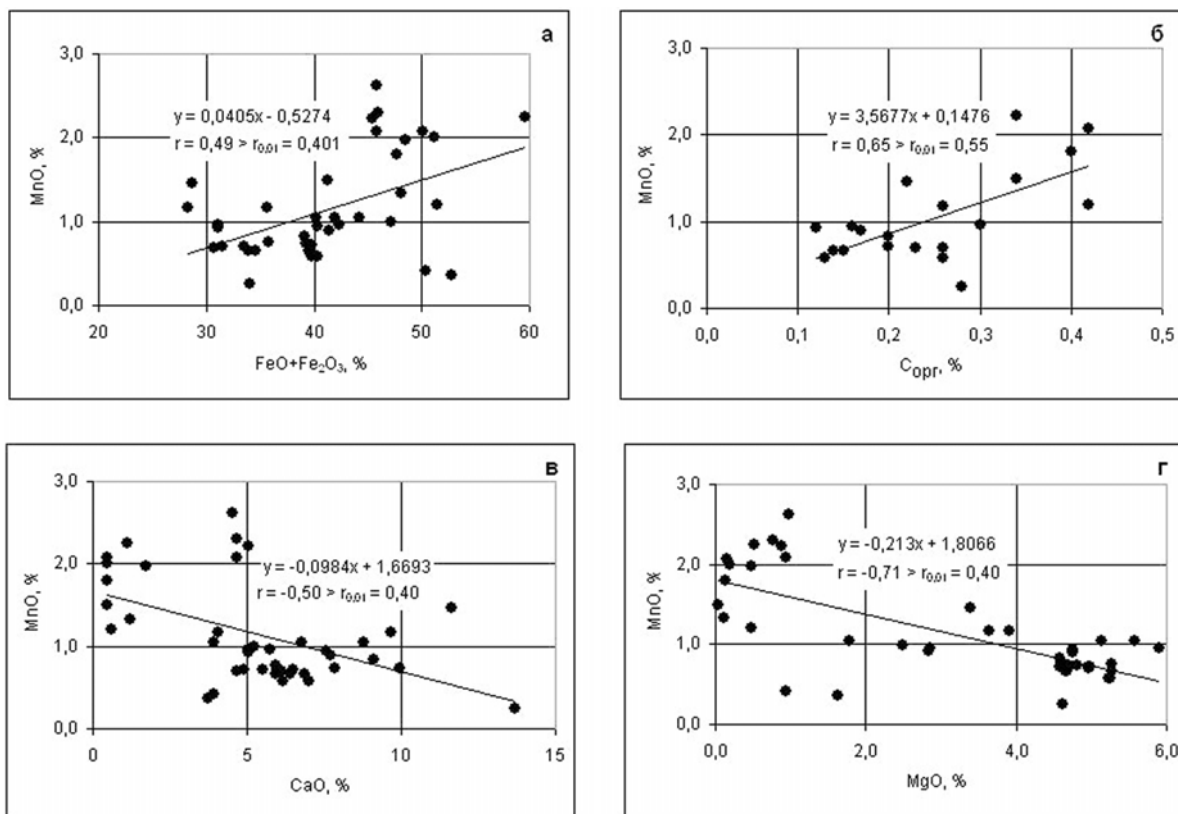


Рис. 2. Марганец в юрских сидеритах Сысольской котловины. Построено по данным О. С. Ветошкиной, 2001 г. [3, с. 145—147]



MnO и  $Fe_2O_3 + FeO$  1.14 и 41.16 % значения марганцевого модуля получают между кларками [39] «сланцев» (0.014) и «известняков» (0.044):  $MM = 0.028$ . Карбонатный углерод и кислород сидеритов имеют облегченный изотопный состав, в среднем (PDB)  $\delta^{13}C_{карб} = -9.7\%$ ,  $\delta^{18}O_{карб} = +23.3\%$ . Марганец в этих сидеритах тесно коррелируется с железом и  $C_{орг}$  (рис. 2, а, б) и обнаруживает обратную корреляцию с Ca и Mg (рис. 2, в, г), что, по-видимому, указывает на конкуренцию этих двух элементов с марганцем за позиции в структуре сидерита.

В табл. 2 сведены данные, характеризующие марганецсодержащие Fe-карбонатные конкреции с кальцитовым типом структуры из черносланцевых толщ девона и карбона Пай-Хоя, в которых данный (кальцитовый) тип структуры доминирует [27].

## 2. Ca-, Mg-карбонатные конкреции с доломитовым типом структуры. Ряды доломита-кутнагорита и анкерита-Mn-анкерита

Марганценозные карбонаты типа доломита или анкерита известны в некоторых осадках [24], но, по-видимому, они более редки, чем Mn-карбонаты кальцитового типа. В осадочных породах марганец присутствует во всех конкреционных доломитах и анкеритах, иногда в значительных количествах, образуя непрерывный ряд между манган-доломитами (кутнагоритами) и манган-анкеритами. Изучавшиеся нами [27] пайхойские Ca-Mg-Fe-Mn-карбонатные конкреции из черносланцевых толщ девона и карбона показывали на дифрактограммах рефлексы в диапазоне от 2.89 до 2.92 Å, с общей формулой  $Ca_{0.50}(Mg, Mn, Fe)_{0.50}CO_3$ , т. е. **марганец располагался только в позициях железа или магния — но не в позициях кальция.**

В осадочных породах Mn-карбонаты доломитового (или анкеритового) структурного типа особенно характерны для древних докембрийских толщ, но там они чаще седиментационные (эвапоритовые), а не конкреционные. Что касается собственно конкреционных Mn-карбонатов, то они известны в отложениях нижней перми [9], угленосного карбона Донбасса [11, с. 94], черносланцевого девона и карбона Пай-Хоя [27], силура Западных Карпат [46].

На Улутелякском марганцевом месторождении (филипповский гори-

зонт кунгурского яруса нижней перми, Башкирское Приуралье), если верить расчетным формулам, то марганец входит в состав трех карбонатов [9]:

Mn-кальцита (2.98 Å) с формулой  $(Ca_{0.80}Mn_{0.11}Mg_{0.08}Fe_{0.01})CO_3$ ,

Mn-доломита (2.90 Å) с формулой  $(Ca_{0.47}Mg_{0.40}Mn_{0.12}Fe_{0.01})CO_3$ ,

Mg-Mn-Ca-карбоната (2.899 Å) с формулой  $(Ca_{0.38}Mn_{0.35}Mg_{0.23}Fe_{0.01})CO_3$

Как видим, в третьем (преобладающем в этих рудах) карбонате марганцем замещена и часть позиций Ca. Может быть, при *большом количестве*  $Mn^{2+}$  в карбонатной системе в структуре доломита как бы «переполняется кристаллохимическая емкость» позиции  $(Mn, Mg, Fe)_{0.50}$ , и вследствие этого кристаллизуется такой карбонат с доломитовой структурой, где  $Mn^{2+}$  занимает и позиции  $Ca^{2+}$ ?

По приведенным П. В. Зарицким [11, с. 94] восьми анализам мы рассчитали средний состав конкреций из прибрежно-морских и морских отложений угленосного карбона Донбасса (%): н. о. (нерастворимый остаток) 27.25 (16.33—59.65 %), CaO — 19.45, FeO — 14.70 (1.22—32.04), MgO — 5.44, MnO — 0.82 (0.43—1.07),  $P_2O_5$  — 1.04,  $CO_2$  — 29.35. Как видим, содержание Mn значительно выше кларкового для карбонатных пород. Сильные колебания выхода н. о. обусловили сильную изменчивость химического состава этих конкреций. Среднее значение марганцевого модуля здесь получается значительно выше кларка «известняков» (0.044):  $MM = 0.061$ , при колебаниях от 0.031 до 0.388. Здесь наряду с прямой корреляцией марганца с железом (рис. 3) проявляется и обратная связь марганца с кальцием, оттеняющая структурную позицию марганца — замещение им железа в сидерите или скорее в анкерите. При этом, если MnO отрицательно коррелируется с CaO, то марганцевый модуль обнаруживает с CaO четкую положительную корреляцию! Таким образом, чем более известковисты конкреции, тем сильнее марганец отделяется от железа. Это позволяет думать, что по мере роста CaO и снижения FeO в конкрециях (что свойственно наиболее мористым фациям), марганец начинает входить и в кальцит, замещая Ca, тогда как замещение Ca железом не происходит вследствие большой разницы ионных радиусов  $Ca^{2+}$  и  $Fe^{2+}$ .

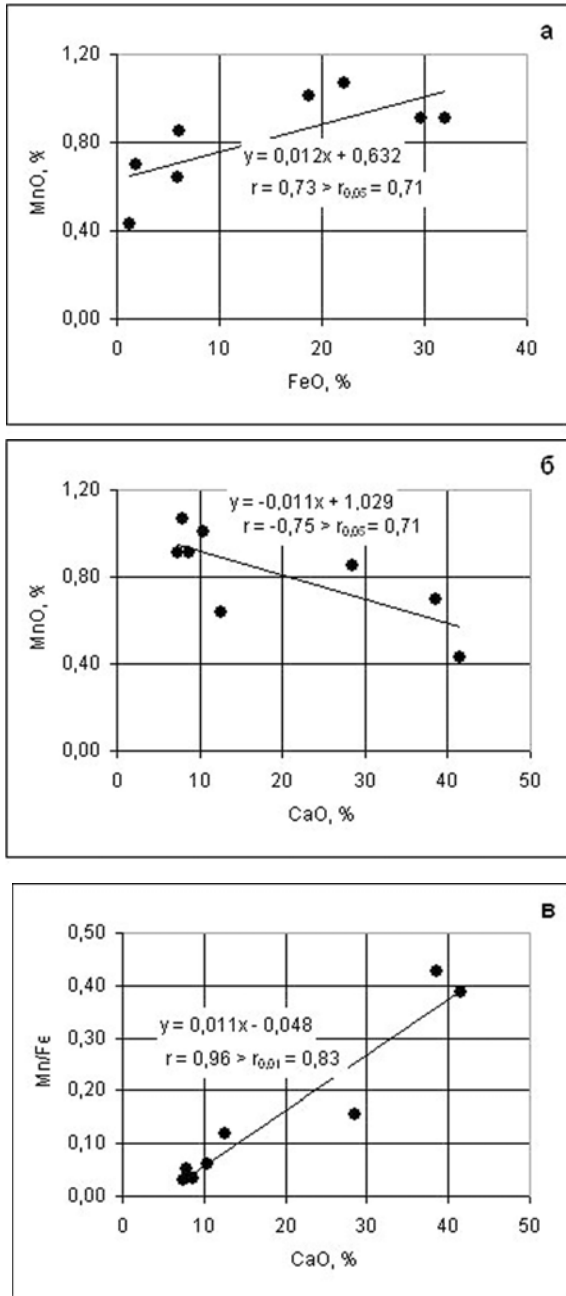
В черносланцевой силурийской (?) толще метаморфизованных радиоларитов Западных Карпат в СВ Венгрии в результате альпийского метасоматизма по субстрату первичных

Mn-кальцитов сформировались эвгедральные зональные кристаллы Mn-анкеритов/Mn-сидеритов двух разновидностей: А — магниальные, с

атомным отношением Fe/Mg 0.36—0.55 и В — железистые, с Fe/Mg отношением 1.22—2.12. Первые заметно беднее марганцем: в среднем 0.67 % против 0.93 %, что указывает на замещение марганцем (и железом) именно структурных позиций Mg, а не Ca, формульные количества которого в обоих типах анкеритов колеблются незначительно, в пределах ошибки анализа (от 0.497 до 0.544). Такое замещение подтверждается и почти функциональной обратной корреляцией Mg — Mn и Mg — (Fe+Mn). Средний состав этих зональных анкерит/сидеритов венгерские геологи [46] выражают странной 8-катионной формулой:  $Ca_{3.84}Fe_{1.16}(Mg, Mn)_3[CO_3]_8$ . В более привычной (и правильнее отражающей структурные позиции катионов) 1-катионной записи эта формула должна быть переписана в виде:  $Ca_{0.48}(Mg, Fe, Mn)_{0.52}[CO_3]$ . Кроме этих зональных анкерит-сидеритов, в одном образце с гл. 475.3 м из скважины ДТ-8 был обнаружен богатый марганцем анкерит в ассоциации с кварцем, сидеритом, хлоритом и К-полевым шпатом. Это минерал в рассеянных эвгедральных и ангедральных зернах содержал (по трем микрозондовым анализам) 5.63—12.58 %, в среднем 8.15 % Mn, а его формула давалась в 10-катионной записи в виде  $Ca_{4.8}(Mg, Fe, Mn)_{5.2}[CO_3]_{10}$  или в более привычной нам 1-катионной записи — суммарно точно такая же, как и у менее марганцовистых анкеритов (что не было замечено венгерскими авторами). Таким образом, несмотря на то что марганцовистый анкерит (названный «анкеритом-С») в 8 раз богаче марганцем зональных анкерит-сидеритов, **схема изоморфизма остается неизменной: структурные позиции Ca не заселяются, а заселяются железом и/или марганцем только позиции Mg.**

## 3. Карбонатсодержащие конкреции

Помимо конкреций, в которых карбонат является доминирующим, марганец присутствует во множестве конкреций сложного состава, в которых содержание карбонатных минера-



**Рис. 3.** Карбонатные конкреции из прибрежно-морских и морских отложений карбона Донбасса: а) прямая корреляция марганца с железом; б) обратная корреляция марганца с кальцием; в) прямая корреляция с кальцием марганцевого модуля. Построено по данным П. В. Зарицкого, 1970 г. [11, с. 94]

лов составляет меньше 50 % от суммы конкрециеобразователей. Среди таких конкреций в стратифере, по-видимому, преобладают карбонатно-кремнистые, но известны также карбонатно-силикатные (чаще всего с бертьерином), карбонатно-фосфатные, карбонатно-сульфатные (например, с баритом) и многие другие конкреции сложного состава, содержащие переменные (но иногда очень значительные) количества сульфидов. Почти все из перечисленных типов конкреций встречались нам в черносланцевых палеозойских толщах Пай-Хоя [27].

ходящей единицу, величиной  $MM = 1.848$ .

**3.2. Бертьериново-кремнистые конкреции.** Кроме преобладающих кварца и бертьерина (раньше называвшегося шамозитом) в таких конкрециях могут присутствовать карбонат, фосфат (иногда в значительном количестве) и пирит. Бертьеринсодержащие конкреции, по-видимому, принадлежат к двум разным генотипам: а) вулканогенно-осадочному, где источником железа в осадке была базитовая пирокластика, и б) осадочному прибрежно-морскому, где источни-

**3.1. Карбонатно-кремнистые конкреции.** В черносланцевых толщах палеозоя Пай-Хоя такие конкреции, где главным конкрециеобразователем является *кремнистое вещество*, встречаются довольно часто [27, с. 162—163]. Их можно разделить на две группы: 1 — с относительно невысокими содержаниями  $MnO$  (в среднем 0.36 %) и величиной  $MM = 0.101$  и 2 — с повышенным содержанием  $MnO$  (в среднем 4.67 %) и гораздо более высокой величиной  $MM = 0.703$ . Нормативный минеральный состав этих групп заметно различается (вторая содержит почти вдвое больше карбоната): **низкомарганцевые:** пирит (4 %) — бертьерин (9 %) — карбонат (15 %) — кварц (72 %); **обогащенные марганцем:** пирит (0.7 %) — бертьерин (9 %) — карбонат (27 %) — кварц (62 %).

В обеих группах выявлена корреляция  $MnO$  с  $FeO$ , указывающая на вхождение марганца в сидеритовый нормативный компонент карбонатов. *Кремнисто-карбонатные конкреции* количественно преобладают в черносланцевом палеозое Пай-Хоя [27, с. 164—166]. Их также можно разделить на две группы: 1 — с относительно невысокими содержаниями  $MnO$  (в среднем 0.66 %) и величиной  $MM = 0.386$  и 2 — с повышенным содержанием  $MnO$  (в среднем 10.66 %) и экстремально высокой, превос-

ком железа были коры выветривания или болота на близкой суше [25, с. 192; 30, с. 305]. К первому генотипу могут быть отнесены конкреции из юры Кавказа [5, 10, 30, с. 110—111; 31] и из черносланцевого девона Пай-Хоя [27], а ко второму — оолитовые железные руды в среднем ордовике Северного Урала [33, 34] и многочисленные фосфатсодержащие конкреции в отложениях среднего девона этого региона.

На Черноморском побережье Кавказа, в полосе пляжа между Сочи и Адлером геолог В. Н. Соин собрал несколько десятков красивых черных галек. Изучение этих галек показало, что они сложены фосфатсодержащими бертьериново-кремнистыми конкрециями и конкрецидами с переменным содержанием карбоната — либо чистыми, либо с сохранившимися фрагментами вмещающих кремнистых или терригенных пород из черносланцевых толщ юрско-мелового возраста на Кавказе [31, с. 123—124]. Обработав 32 анализа этих галек (с исключением из этого числа четырех анализов с экстремальными содержаниями фосфата или карбоната), мы выяснили, что при средних содержаниях  $MnO$  и  $Fe_2O_3 + FeO$  0.14 и 3.11 % значения марганцевого модуля сопоставимы с кларком «известняков» [39]:  $MM = 0.048$ . Марганец и марганцевый модуль показывают четкую корреляцию с показателями карбонатности —  $CaO$  или  $CO_2$  (рис. 4).

**3.3. Баритовые конкреции.** Существование баритовые (где барит является основным конкрециеобразователем) и баритсодержащие (где он таковым не является) конкреции характерны главным образом для кремнисто-терригенной среднедевонской падейской свиты на Пай-Хое, где они лучше изучены. Однако есть указания на единичные находки таких конкреций и в двух черносланцевых формациях — средней  $D_3^{1-2} - C_1^1$  и верхней  $D_3 - P_1$  [27, с. 148—154]. Обработка приведенных в монографии [27, с. 159] восьми фазовых анализов баритовых и баритсодержащих конкреций дала средний нормативный состав (%): *бертьерин* (4) — *пирит* (9) — *кальцит* (13) — *кварц* (35) — *барит* (49). При средних содержаниях  $MnO$  0.17 % и  $FeO$  ( $Fe_2O_3$  здесь не определялся) 1.19 % получим очень высокую величину марганцевого модуля:  $MM = 0.138$ . Сильная корреляция марганца с  $CO_2$  (рис. 5, а) или с  $Ca$  и количеством нормативного карбоната (рис. 5, б) показывает, что марганец находится в составе карбоната кальция.

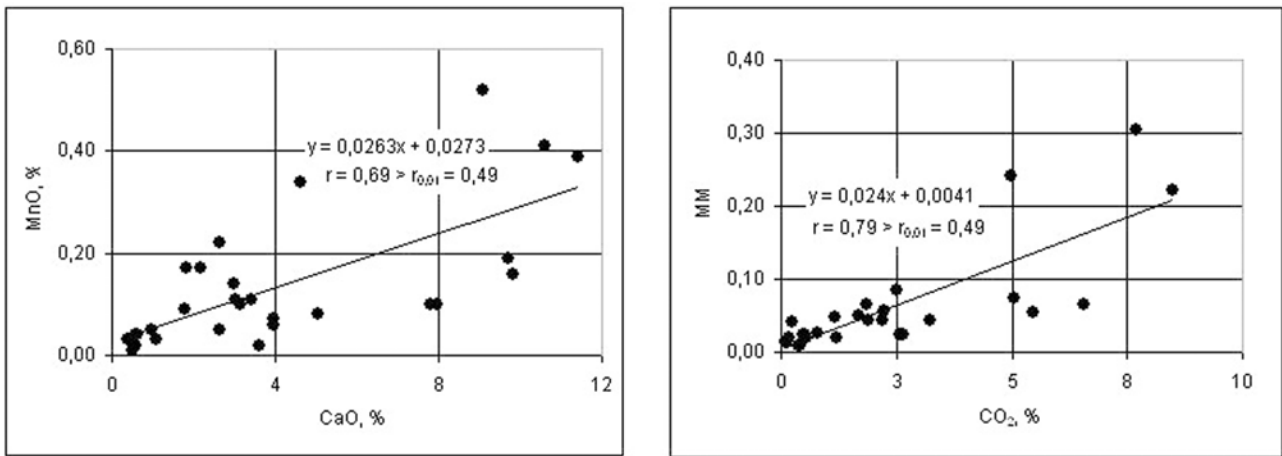


Рис. 4. Марганец в гальках бертьериново-кремнистых конкреций и конкрецидов на Черноморском побережье Кавказа. Построено по данным [27, с. 123—124]

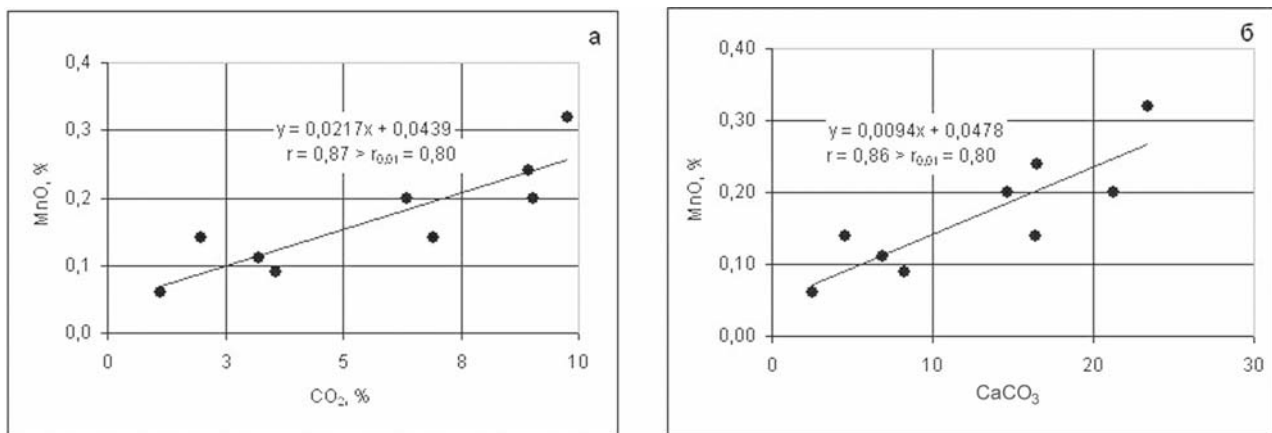


Рис. 5. Марганец в баритовых и баритсодержащих конкрециях Пай-Хоя. Построено по данным [27, с. 159]

#### 4. Вопросы генезиса

В Mn-содержащих карбонатных конкрециях обычно доминирует только один из двух структурных типов карбонатов: кальцитовый либо доломитовый, и реже количество «кальцитовых» и «доломитовых» фаз оказывается соизмеримым. В частности, в так называемой *фаменской марганцевой формации* Пай-Хоя в результате геологического доизучения территории в масштабах 1:50000 (А. С. Микляев, 1988—1995 г.) и 1:200000 (Е. В. Старикова, 2006—2008 г.) выяснено, что два минеральных типа марганцевых карбонатов пространственно разобщены и совместно, как правило, не встречаются. По свидетельству петербургских геологов [20, с. 252], кутнагоритовые руды распространены преимущественно в Каро-Силовском районе, «где наблюдаются как в составе горизонта яшмоидов, так и в перекрывающей углеродистой кремнисто-карбонатной пачке. Сидерородохрозитовые руды установлены севернее (Карская площадь), где наблюдаются исключительно в верхней части разреза формации».

В монографии 1998 г. [27] нами было высказано предположение о том, что формирование карбонатов с тем или иным структурным типом определялось соотношением Mg/Ca в поровых водах и щелочным резервом. Последний, как известно, зависит от интенсивности сульфат-редукции, конечными продуктами которой являются «биогенные»  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$  [29, с. 196—199]. Поэтому логично допускать, что при прочих равных условиях кутнагориты формировались в средах с более мощной сульфат-редукцией в отличие от олигонитов и других карбонатов с кальцитовым типом структуры. Режим сульфат-редукции должен был быть таким, чтобы  $\text{Fe}^{2+}$  находился в поровых водах в значительном избытке по отношению к иону  $\text{S}^{2-}$ , что возможно только в условиях ограниченной диффузии в осадок сульфата из наддонной морской воды. Эти соображения подсказывают, что **для формирования кутнагорита были благоприятны «закрытые системы» диагенеза**, в которых часто сохраняются реликтовые метастабильные минералы [32]. Напротив,

Ca–Mn и Fe–Mn-карбонаты кальцитового типа формировались в условиях низкого щелочного резерва поровых вод, что могло происходить при свободной диффузии  $\text{CO}_2$  из осадка. Однако режим диагенеза был таким, что не приводил к массовому образованию пирита вследствие быстрого возвратного окисления сульфид-иона. Такие условия могли быть обеспечены только при очень медленной седиментации, порождавшей диагенез т. н. «доманикового типа» [29, с. 191—192]. Напротив, условием возникновения «закрытой системы» в диагенезе является быстрая изоляция осадка от наддонной воды, что требует не замедленной, а быстрой седиментации, это напоминает «оксфордский тип диагенеза» [29, с. 195]. Итак, вполне возможно, что, изучая распределение по разрезу конкреций и конкрецидов с преобладанием того или иного структурного типа карбонатов, мы получим ключ к расшифровке динамики процесса седиментации.

Другой генетической проблемой является часто наблюдаемая **полиминеральность** вообще всех Mn-конкре-



ций, как карбонатных, так и карбонат-содержащих. Например, в составе конкреций из падейской свиты Пай-Хоя могут «мирно сосуществовать» до десятка минералов, определенных уверенно (рентгенографическим анализом) и еще до 3—4 предполагаемых минералов, присутствующих в качестве малой примеси [27]: кварц (халцедон), пирит ( $\pm$ галенит и, возможно, даже алабандин), барит (возможно, и сульфаты кальция и стронция), гидрослюда, альбит, фосфат, карбонаты (в том числе витерит?), бертьерин. Почти все они аутигенные, включая отчасти даже гидрослуду (о чем можно судить по факту повышенной боронности некоторых конкреций [28]). Можно думать, что формирование полиминеральных конкреций произошло благодаря двум факторам: либо а) ранней литификации, приведшей к консервации термодинамически неуравновешенной полифазной диагенетической системы [13, с. 22; 47, с. 343], либо б) стадийности процесса, когда разные карбонаты в конкреции принадлежат к разным генерациям. В последнем случае может проявляться минеральная зональность [46] или присутствуют поздние прожилки, что нередко наблюдалось нами в пайхойских конкрециях [27].

#### Литература

1. Афанасьева И. М., Ткачук Л. Г. О карбонатных конкрециях во флишевых отложениях Украинских Карпат // Конкреции и конкреционный анализ. М.: Наука, 1977. С. 125—128.

2. Бобровник Д. П. Марганецсодержащие конкреции верхнеэоценовых отложений Покутских Карпат и их генезис // Конкреции и конкреционный анализ: Материалы Первого семинара по изуч. конкреций Комиссии по осадоч. породам при ОНЗ АН СССР и Отдела литологии ВСЕГЕИ (23—26 нояб. 1970 г.). Л.: ВСЕГЕИ, С. 112—113.

3. Ветошкина О. С. Сидеритообразование в юрских отложениях Сысольской котловины // Сыктывкарский минералогический сборник № 31. Сыктывкар, 2001. С. 142—154. (Тр. Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН. Вып. 109).

4. Волков И. И., Логвиненко Н. В., Соколова Е. Г., Леин А. Ю. Родохрозит // Литология и геохимия осадков Тихого океана (транстихоокеанский профиль). М.: Наука, 1979. С. 85—91. (Тр. ГИН АН СССР. Вып. 334).

5. Гаврилов Ю. О. Аутигенные образования юрских отложений Западного Дагестана // Литол. и полез. ископаемые, 1982. № 2. С. 32—46.

6. Гаврилов Ю. О. Динамика формирования юрского терригенного комплекса Большого Кавказа: седиментология, геохимия, постседиментационные преобразования. М.: ГЕОС, 2005. 302 с. (Тр. ГИН РАН. Вып. 555).

7. Гецен В. Г. Тектоника Тимана. Л.: Наука, 1987. 172 с.

8. Годовиков А. А. Минералогия. М.: Недра, 1975. 520 с.

9. Грибов Е. М. Улутелякское марганцевое месторождение (Башкирское Приуралье) // Геология рудных месторождений, 1972. № 6. С. 95—101.

10. Гурешидзе Т. М., Рчеулишвили Н. Л., Розилова Е. Л. О шамозитовых конкрециях в юрских терригенных отложениях южного склона Большого Кавказа // Сообщ. АН ГССР, 1984. Т. 114. № 2. С. 353—356.

11. Зарицкий П. В. Минералогия и геохимия диагенеза угленосных отложений (на материалах Донецкого бассейна). Харьков: Харьковск. ун-т, 1970. Ч. 1. 224 с.

12. Кулешов В. Н., Брусницын А. И. Изотопный состав ( $^{13}\text{C}$ ,  $^{18}\text{O}$ ) и происхождение карбонатов марганца из месторождений Южного Урала // Литол. и полез. ископаемые, 2005. № 4. С. 416—429.

13. Леин А. Ю. Литологические типы донных отложений юго-восточной части Тихого океана и Южно-Китайского моря // Геохимическая деятельность микроорганизмов в осадках Тихого океана: Сб. науч. тр. Пушкино: НЦ биол. исслед. АН СССР, 1981. С. 7—51.

14. Македонов А. В. Литология и генезис продуктивной толщи Печорского угольного бассейна // Труды геологического совещания, посвященного 25-летию геологического изучения Печорского угольного бассейна (г. Воркута, 15—25 сентября 1955 г.). Сыктывкар: Коми кн. изд-во, 1958. С. 159—196.

15. Мизь Н. Г., Китаев И. В. Состав и условия образования кремнисто-карбонатных конкреций в угольных пластах месторождений бухты Угольной // Геохимия и минералогия осадочных комплексов Дальнего Востока. Владивосток: ДВНЦ АН СССР, 1979. С. 107—126.

16. Савенко А. В. Растворимость родохрита и физико-химическое со-

стояние марганца (II) в морской воде // Геохимия, 2005. № 8. С. 899—903.

17. Самошкин А. А., Прокопьева Л. Н. Особенности химико-минерального состава и условия формирования конкреций из отложений рэт-лейаса Бурлукского грабена // Постседиментационное минералообразование в осадочных формациях. (Сб. науч. тр.). Тюмень: ЗапСибНИГНИ, 1985. С. 132—139.

18. Семериков А. А. Сравнительная характеристика конкреционных комплексов юрских угленосных формаций Канско-Ачинского и Южно-Якутского угленосных бассейнов // Конкреции и конкреционный анализ. М.: Наука, 1977. С. 96—103.

19. Созинов Н. А. Условия формирования сидеритоносной формации позднего докембрия Кокчетавского массива // Литология и осадочные полезные ископаемые докембрия Сибири и Дальнего Востока: Материалы VIII совещ. Сиб. отделен. Комис. по осадочным породам при Отделен. геол., геохим. и геофиз. АН СССР. Новосибирск: Ин-т геол. и геофиз.; СНИИГГиМС, 1973. С. 123—125.

20. Старикова Е. В., Сорокин Р. А. Фаменские марганцевые руды Лемвинской зоны Пай-Хоя // Геология и минеральные ресурсы Европейского Северо-Востока России. Т. III: Материалы XV геол. съезда Республики Коми (Сыктывкар: 13—16 апр. 2009 г.). Сыктывкар: Геопринт, 2009. С. 251—253.

21. Страхов Н. М. Железорудные фации и их аналоги в истории Земли (опыт историко-геологического анализа процесса осадкообразования). М.: АН СССР, 1947. 268 с. (Тр. Ин-та геол. наук АН СССР. Вып. 73. Геол. сер., № 22).

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. Шнюков Е. Ф., Корниенко С. П., Юханов И. С. Образование конкреций в мезозойских отложениях юга Украины (по данным изучения околоскреционных ореолов). Киев: Наук. думка, 1969. 195 с.

24. Штеренберг Л. Е., Александрова В. А., Васильева Г. Л. и др. Сложный железомарганцевый карбонат в современных металлогенных осадках Тихого океана // Литол. и полез. ископ., 1981. № 1. С. 121—124.

25. Юдович Я. Э. Региональная геохимия осадочных толщ. Л.: Наука, 1981. 276 с.



26. Юдович Я. Э., Антошкина А. И., Филиппов В. Н., Суханов Н. В. Минералогия и генезис карбонатных мегаконкреций в силурийских черных сланцах Полярного Урала // Минералогия рудоносных территорий Европейского Северо-Востока СССР. Сыктывкар, 1987. С. 91—101. (Тр. Ин-та геол. Коми фил. АН СССР. Вып. 58).

27. Юдович Я. Э., Беляев А. А., Кетрис М. П. Геохимия и рудогенез черносланцевых формаций Пай-Хоя. СПб.: Наука, 1998. 366 с.

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

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

30. Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Минеральные индикаторы литогенеза. Сыктывкар: Геопринт, 2008. 564 с.

31. Юдович Я. Э., Кетрис М. П., Никулова Н. Ю., Соин В. Н. Новые данные о шамозит-кремнистых фосфатсодержащих конкрециях // Литогенез и геохимия осадочных формаций Тимано-Уральского региона. № 6. Сыктывкар, 2007. С. 124—132 (Тр. Ин-та геол. Коми НЦ УрО РАН. Вып. 121).

32. Юдович Я. Э., Майдль Т. В., Иванова Т. И. Геохимия стронция в карбонатных отложениях: (В связи с проблемой геохимической диагностики рифов). Л.: Наука, 1980. 152 с.

33. Юдович Я. Э., Шулепова А. Н. Оолитовые руды железа в ордовикских известняках Печорского Урала // Геология и полезные ископаемые северо-востока европейской части СССР: Ежегодник—1972 Ин-та геол. Коми фил. АН СССР. Сыктывкар, 1973. С. 21—27.

34. Юдович Я. Э., Юдин В. В., Шулепова А. Н., Хорошилова Л. А. Новые данные об оолитовых железных рудах в среднем ордовике Северного Урала // Литология и условия образования докембрийских и палеозойских отложений Урала: Сб. статей. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1981. С. 26—34.

35. Burchardt I. Zur Minerogeny der Manganakkumulationen in unterkarbonischen Kieselschiefern am Elbingerder Komplex (Harz) // Z. Angew. Geol., 1970. Bd. 16. H. 7—8. S. 332—338.

36. Coleman M., Fleet A., Donson P. Preliminary studies of manganese-rich carbonate nodules from Leg 68, Site 503, eastern equatorial Pacific // Init. Repts. Deep Sea Drill. Project. Vol. 68. Washington, D. C., 1982. P. 481—489.

37. Ehlin P. O. Distribution of carbon isotopes and manganese in some

carbonate concretions // Geol. Fören. Stockholm förhandl., 1974. Vol. 96, № 1. S. 129—131.

38. Hein J.R., O'Neil J.R., Jones M.G. Origin of authigenic carbonates in sediments from the Bering Sea // Sedimentology, 1979. Vol. 26. № 5. P. 681—705.

39. Li Y.-H. A Compendium of Geochemistry. From Solar Nebula to the Human Brain. Princeton, NJ: Princeton Univ. Press, 2000. 440 pp.

40. Lepland A., Stevens R. L. Manganese authigenesis in the Landsort Deep, Baltic Sea // Mar. Geol., 1998. Vol. 151. № 1—4. P. 1—25.

41. Lorens R. B. Sr, Cd, Mn and Co distribution coefficients in calcite as a function, of calcite precipitation rate // Geochim. Cosmochim. Acta, 1981. Vol. 45. № 4. P. 553—561.

42. 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.

43. Michard G. Coprécipitation de l'ion manganoux avec le carbonate de

calcium // C. r. Acad. Sci. Ser. D, 1968. T. 267, № 21. P. 1685—1688.

44. Muszynski M., Rajchel J., Salamon W. Concretionary iron and manganese carbonates of the environs of Dynow near Przemysl (Flysch Carpathians) // Mineralogia Polonica, 1978 (1979). Vol. 9. № 1. P. 111—122.

45. Pedersen T. F., Price N. B. The geochemistry of manganese carbonate in Panama basin sediments // Geochim. Cosmochim. Acta, 1982. Vol. 46. № 1. P. 59—68.

46. Polgári M., Fyrisz I. Distribution of Mn in carbonates from the Uppony mts., NE-Hungary // Geol. zb. Geol. Carp., 1996. Vol. 47. № 4. P. 215—225.

47. Suess E. Mineral phases formed in anoxic sediments by microbial decomposition of organic matter // Geochim. Cosmochim. Acta, 1979. Vol. 43. № 3. P. 339—352.

48. Wieser T. Manganiferous carbonate micronodules in the Polish Carpathians Flysch deposits and their origin // Miner. pol., 1982 (1983). Vol. 13. № 1. P. 25—40.

Рецензент

к. г.-м. н. Г. Н. Лысюк



Коренные выходы песчаников на р. Пижме. Фото А. Хазова