

ГЕОХИМИЯ МАРГАНЦА В ПРОЦЕССАХ ГИПЕРГЕНЕЗА: ОБЗОР

Я.Э. Юдович, М.П. Кетрис

Институт геологии Коми научного центра Уральского отделения РАН

Эл. почта: eyuya@yandex.ru

Статья поступила в редакцию 02.10.2012; принята к печати 06.01.2012

Главной чертой гипергенной геохимии марганца является процесс окисления его кислородом: $Mn(II) \Rightarrow Mn(III, IV)$ с формированием минералов манганатов общей формулы MnO_x ($1 < x \leq 2$), способных поглощать значительные количества катионов (K^+ , Ba^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} и др.). Вследствие кинетических ограничений абиогенное формирование манганатов протекает крайне медленно, поэтому важнейшее, включая и рудообразующее, значение имеет биогенное окисление $Mn(II)$ аэробной гетеро- и миксотрофной микрофлорой. Продуктом субэвралного окисления $Mn(II)$ являются коры выветривания двух климатических типов – кислые гумидные (с мобилизацией и частичным выносом Mn) и щелочные аридные (с накоплением Mn), но итоговый минеральный парагенезис сильно зависит от состава первичного субстрата и Eh–pH параметров среды. Рассмотрен ряд эмпирических закономерностей окисления $Mn(II)$ и формирования кор выветривания, выявленных как на природных объектах (в том числе и на Mn месторождениях Тимано-Уральского региона), так и в лабораторных экспериментах.

Ключевые слова: марганец, геохимия, зона гипергенеза, биосфера, биогенное окисление, коры выветривания.

MANGANESE GEOCHEMISTRY IN SUPERGENE PROCESSES. A REVIEW

Ya.E. Yudovich, M.P. Ketris

Institute of Geology, Komi Scientific Center, Ural Division of the Russian Academy of Sciences

E-mail: eyuya@yandex.ru

The main feature of Mn geochemistry in hypergenesis is oxidation by oxygen: $Mn(II) \Rightarrow Mn(III, IV)$, resulting in the formation of manganates MnO_x ($1 < x \leq 2$), which can absorb numerous cations (K^+ , Ba^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} etc.). The abiogenic oxidation of Mn under natural conditions is very slow; however, the biogenic oxidation is much faster. As a result of natural $Mn(II)$ oxidation, weathering crusts of two climatic types are formed: the acid humid type (Mn is partly depleted) and alkaline arid type (Mn is concentrated). With all that, the final mineral paragenesis will strongly depend on the composition of substratum and on environmental Eh–pH characteristics. The patterns of $Mn(II)$ oxidation and weathering crust formation including regional (the Timan and Urals) data and experimental findings are discussed.

Keywords: manganese, geochemistry, supergene zone, biosphere, biogenic oxidation, weathering crusts.

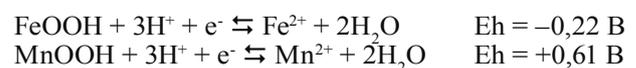
Главной характеристикой зоны гипергенеза является присутствие свободного кислорода в воздухе, поверхностных и грунтовых водах. Если в магматических и гидротермальных процессах марганец преимущественно находится в двухвалентной форме [43, 44], то в зоне гипергенеза происходит его окисление: $Mn(II) \Rightarrow Mn(III, IV)$. Поэтому геохимия Mn в гипергенезе кардинально отличается от эндогенной («ювенильной», по Вернадскому [4, с. 83]) и всегда рассматривается отдельно [38, 39]. В этом обзоре мы разберем различные аспекты этого процесса, исследованные как на природных объектах, так и в эксперименте и путем термодинамических расчетов. Обзор основан на ключевых работах отечественных и зарубежных ученых [1, 4, 20, 25, 30, 32, 35, 50–53, 55, 57, 59, 67, 70] и содержит некоторые новые выводы. Новым является и обобщение разрозненных данных, полученных на материалах Тимано-Уральского региона.

1. Окисление $Mn(II)$. Экспериментальные и термодинамические данные

По данным московских минералогов школы акад. Ф.В. Чухрова [35], гипергенные минералы марганца отражают различные скорости окисления Mn^{2+} в почвенных растворах. По нарастанию скоростей можно построить такой ряд:

гаусманнит \Rightarrow
очень медленное абиогенное окисление
в щелочной среде
тодорокит \Rightarrow
медленное абиогенное окисление
в щелочной среде
бёрнессит \Rightarrow
довольно быстрое абиогенное окисление
в слабокислой и слабощелочной средах
вернадит \Rightarrow
очень быстрое бактериальное окисление
в слабокислой и слабощелочной средах.

При наличии K^+ в среде вернадит и бёрнессит трансформируются в термодинамически устойчивый криптомелан. Все перечисленные минералы относятся к манганатам – солям марганцевых кислот общей формулы MnO_x , где $1 < x \leq 2$. В анаэробных средах манганаты выполняют роль окислителей, намного более сильных, чем соединения $Fe(III)$, что видно из сравнения Eh реакций восстановления $Fe(III)$ и $Mn(III)$ при $pH = 7$ и концентрации $Me^{2+} = 10^{-6}$ моль (т.е. около 55–56 мкг/кг):



Почвоведы считают, что MnO_x катализирует окисление органического вещества (ОВ), образование гумуса и комплексов N_{opt} . В частности доказано, что MnO_x окисляет гуминовые и фульвокислоты, превращая их в низкомолекулярные соединения, доступные растениям – прежде всего, в соли пировиноградной кислоты ($CH_3COCOON$) – пируваты. Известно, что пируваты (главный продукт ультрафиолетового фотолитиза гумусовых соединений) активно поглощаются и морской микробиотой, поскольку они используются в аэробном метаболизме (цикл Кребса) [68, p. 226–227].

Манганаты имеют высокий отрицательный заряд поверхности и открытые кристаллические структуры и поэтому захватывают ряд нейтрализующих заряд низковалентных катионов: Na^+ , K^+ , Ba^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} и некоторые другие. Согласно исследованию Р. и В. Бёрнсов [51], манганаты разделяют по структурному признаку на слоистые (филломанганаты), цепочечные и туннельные. Везде структура манганатов строится из Mn октаэдров MnO_6 , но меняется их расположение в пространстве, количество молекул воды и состав примесных катионов, занимающих структурные вакансии и/или располагающихся в межслоевых промежутках.

К **слоистым** манганатам относятся ($7,1$ – $7,3$ Å)-бёрнссит $(Na, Ca)[Mn_2O_{14}] \cdot 2,8 H_2O$ и 10 Å-бузерит $(Na, Ca, K)(Mg, Mn)[Mn_6O_{14}] \cdot 5H_2O$. Структуры их почти подобны, только в бузерите добавляется слой воды, что и увеличивает межплоскостное расстояние.

К **цепочечным** (псевдослоистым) манганатам относится вернадит δ - MnO_2 , содержащий значительную примесь рентгеноаморфной фазы. Московские минералоги [52, 53], изображают вернадит как $MnO_2 \cdot mR_2O \cdot nRO \cdot pR_2O_3 \cdot qH_2O$. Здесь имеются сшитые поперечными связями цепочки единичных или двойных октаэдров, ориентированных параллельно оси c . Сравнительно недавно было доказано, что вернадит идентичен гексагональному бёрнсситу – так называемому H^+ -бёрнсситу. Из всех манганатов вернадит образуется с наибольшей скоростью, при самом высоком Eh и при обязательном участии микроорганизмов [34, 35]. Поэтому вернадит более свойственен железо-марганцевым (ЖМ) коркам, которые, как правило, растут быстрее, чем океанские ЖМ конкреции (ЖМК), растущие фантастически медленно – порядка первых миллиметров за 1 млн лет [1].

К **туннельным** относят $9,6$ Å-тодорокит $(Na, Ca, K)(Mg, Mn)[Mn_5O_{12}] \cdot H_2O$. Его структура состоит из сшитых поперечными связями цепочек октаэдров шириной в один или два октаэдра. В тетрагональных минералах они располагаются параллельно оси c , а в моноклинных – параллельно оси b . Структура тодорокита похожа на структуру бузерита, но имеет поперечные ряды октаэдрических цепочек разной длины, расположенных вдоль оси a . Эти шивки предохраняют структуру от коллапса при повышении температуры.

Природный процесс окисления $Mn(II)$ пытались моделировать в эксперименте при разных концентрациях реагентов, варьируя pH и Eh , в стерильной и микробиологической средах, а также с помощью метода равновесной термодинамики.

1.1. Абиогенный процесс. Катализ

В таком процессе окисление осуществляется кислородом без участия микроорганизмов. С пози-

ций термодинамики, окисление $Mn(II)$ в обстановке гипергенеза вполне разрешено, но кинетические ограничения столь значительны, что оно протекает крайне медленно. Например, по расчету Дж. Хема [59] в автокаталитической реакции окисления марганца

$$-d[Mn^{2+}]/dt = k_0[Mn^{2+}] + k_1[MnO_2][O_2][OH]^{-2}$$

при $pH = 8,5$ для формирования слоя оксида $0,1$ мм нужно около 1 млн лет.

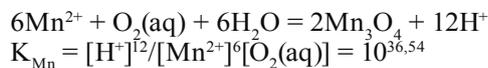
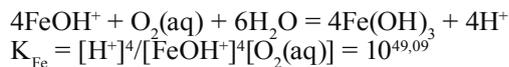
Только в экстремальных условиях при $pH > 8,5$, высоких Eh ($pO_2 \sim 1$ атм) и высоких концентрациях $[Mn] > 450$ мкмоль (т.е. > 25 мг/кг) возможно окисление $Mn(II)$ за срок от нескольких недель до месяцев [68, p. 229]. Этот процесс *автокаталитический*: образовавшаяся порция оксида или гидроксида $Mn(IV)$ сорбирует Mn^{2+} и катализирует его окисление. Но он вполне может быть и *гетерокаталитическим*: экспериментально доказано, что окисление $Mn(II)$ катализируется поверхностями оксида и силиката Fe и некоторых других твердых фаз. Обратим внимание на важное обстоятельство, которое нам уже приходилось подчеркивать [40]: катализу обязательно предшествует сорбция $Mn(II)$ на поверхности любой твердой фазы; в растворе (в отсутствие твердой фазы) заметного окисления $Mn(II)$ не произойдет.

В экспериментах Л.П. Листовой [14], работавшей с растворами $MnCl_2$ и $MnSO_4$, было ясно показано, что в **пресных неорганических средах** двухвалентный марганец чрезвычайно устойчив к окислению. Даже при pH от $8,0$ – $8,5$ до $9,9$ – $10,1$ ионы Mn^{2+} в растворах удерживались в концентрации от 85 – 90 мг/л до $0,5$ – $0,3$ мг/л. Более того, после садки $Mn(OH)_2$ с последующим его окислением до манганита (никаких соединений $Mn(IV)$ в эксперименте получить не удалось) возникает как бы «обратная связь» – значительно понижается pH раствора! «Эти изменения исходных физико-химических показателей среды ограничивают возможность дальнейшего осаждения марганца даже из растворов, имеющих высокие исходные значения pH (сильно щелочная среда)» [14, с. 62].

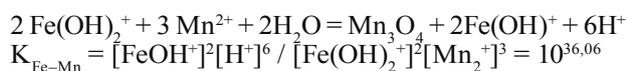
Однако в **соленых растворах**, имитировавших морскую воду в контакте с атмосферным кислородом, марганец начинал садиться при pH $7,1$ и полностью осаждался при pH $9,95$. Значения Eh составляли при этом от $+460$ до $+265$ мВ. Эти осадки (близкие к брауниту) при $pH > 9$ уже содержали примесь MnO_2 , доля которого быстро нарастала даже при небольшом дальнейшем росте pH . Как заключила Л.П. Листова, «*такое резкое возрастание окисленности осадка при небольшом увеличении щелочности среды может быть, по-видимому, объяснено каталитическим действием появившейся в среде осадков MnO_2 , на дальнейший процесс окисления и выделения из растворов Mn^{2+} , как это было указано Цанфе (1931 г.)*» [14, с. 84].

Наконец, еще легче окисляется марганец при его совместном осаждении с железом. Рентгеноаморфные осадки гидроксидов Mn и Fe начинали формироваться уже при pH $6,7$ – $7,0$, интенсивно садились при pH $8,0$ – $8,12$ ($Eh = +355$ мВ), а полное осаждение марганца было достигнуто в опыте при $pH = 8,9$ и $Eh = +315$ мВ. **Причиной эффективного окисления марганца является каталитическое действие гидроксида железа.** Как показывают

термодинамические расчеты Дж. Хема, если в аэрированной воде растворены одновременно микрограммовые (~5–6 мкг/л) количества Mn^{2+} и $Fe(II)$, то они будут окисляться и гидролизываться в соответствии со следующими реакциями [59]:



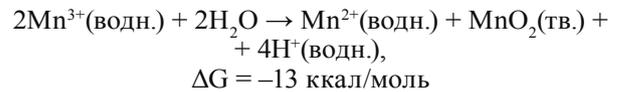
Поскольку константа $K_{Fe} \gg K_{Mn}$, то окисление и гидролиз железа протекает гораздо быстрее, чем марганца. Однако на промежуточной стадии процесса гидролиза $Fe(II)$ образуется некоторое количество неполностью гидролизованного иона $Fe(OH)_2^+$. Этот ион может выступать в качестве окислителя для Mn^{2+} , снова превращаясь в $Fe(OH)^+$:



Таким образом, $Fe(III)$ катализирует медленный процесс окисления Mn^{2+} . Как отмечает Дж. Хем, «чтобы получить существенный каталитический эффект, механизм рециклизации, в котором $FeOH^+$ конвертируется в $Fe(OH)_2^+$ кислородом и обратно в $FeOH^+$ путем реакции с Mn^{2+} , должен быть относительно быстрым, потому что [в системе] присутствуют лишь малые количества растворенного железа» [59, р. 532].

Финальным продуктом абиогенного окисления $Mn(II)$ при нейтральных pH в присутствии O_2 являются оксиды марганца, содержащие то или иное количество термодинамически наиболее стабильной валентной формы $Mn(IV)$. Хотя теоретически возможен «двухэлектронный процесс» $Mn(II) \rightarrow Mn(IV)$, экспериментально доказано, что в действительности протекают два последовательных «одноэлектронных» процесса по схеме $Mn(II) \rightarrow Mn(III) \rightarrow Mn(IV)$. При этом часто в образовавшихся фазах $Mn(III)$ преобладает над $Mn(IV)$. Например, в экспериментах гетерогенного окисления $Mn(II)$ в концентрации 4,0–26,7 миллионных долей (ppm) в диапа-

зоне pH 7,8–8,7 на поверхностях гематита, гётита и альбита получали продукт с преобладанием $Mn(III)$ в виде фаяткнехтита. Сравнительно недавно был получен полупроводниковый Mn катализатор, способный окислять циклогексан и н-гексан. Он содержит смесь фаз Mn_2O_3 и Mn_3O_4 и состоит из различно-ориентированных октаэдров MnO_6 [68, р. 229]. Возникающий при окислении ион Mn^{3+} термодинамически нестабилен и в водных растворах диспропорционирует на Mn^{2+} и Mn^{4+} [54]:



По этой причине гидроксиды, формально содержащие $Mn(III)$, в действительности могут содержать равные количества $Mn(II)$ и $Mn(IV)$. Тем не менее, ион Mn^{3+} существует – он может занимать *дефектные октаэдрические позиции* в таких минералах как гранаты, эпидоты, слюды, биксбит (Mn^{3+}, Fe^{3+})₂O₃, гаусманнит $Mn^{2+}Mn^{3+}_2O_4$ и манганит γ - $MnO(OH)$ [54].

В табл. 1 показаны величины стандартной свободной энергии Гиббса ΔG наиболее распространенных соединений марганца разной валентности. Эта таблица дает приблизительное представление о вероятности существования той или иной марганцевой фазы в природном парагенезисе [54].

1.2. Абиогенный процесс: комплексообразование $Mn(III)$ с фосфатами. «Фосфатный диполь»

Как мы видели, в литературе прошлого века (например [54]) господствовало представление о нестability (эфемерности) формы $Mn(III)$ в водном растворе, и поэтому ее роль в процессе окисления растворенного $Mn(II)$ считалась несущественной. Однако теперь стало ясным, что такое представление неправильно. Оказывается, $Mn(III)$ легко образует растворимые комплексы с пирофосфатом вида $Mn[HP_2O_7]_2^{3-}$ и $Mn[H_2P_2O_7]_2^{2-}$ [22]. Наблюдения в Черном море, в Ландсортской впадине Балтики и в Ослофьорде показали сходную картину поведения трех форм марганца на редокс-границе: растворенного $Mn(II)$, взвешенного $Mn(IV)$ и «связанного» $Mn(III)$,

Табл. 1

Величины стандартной свободной энергии Гиббса ΔG растворенных и твердых соединений марганца
Составлено по данным сводки Д. Крерара и др., 1980 г. [54, р. 297]

Растворы		Кристаллические фазы	
Ион	ΔG (ккал/моль)	Фаза (минерал)	ΔG (ккал/моль)
Mn^{2+}	-54,5	MnO (манганозит)	-86,75
Mn^{3+}	-19,6	$Mn(OH)_2$ (пирохроит)	-147,3
$MnOH^+$	-96,63	Mn_3O_4 (гаусманнит)	-(306,0–305,8)
$Mn(OH)_3^-$	-177,59	α	-209,85
$MnHCO_3^+$	-197,4	γ - $MnOOH$ (манганит)	-133,2
$MnSO_4$	-234,8	δ	-(108,3–108,2)
MnF^+	-122,3	γ - MnO_2 (нсутит)	-109,1
$MnCl^+$	-86,7	β	-111,3
$MnCl_2$	-117,3	MnS (алабандин)	-(53,0–60,1)
$MnCl_3^-$	-148,2	$MnCO_3$ (родохрозит)	-(194,8–195,4)
MnO_4^{2-}	-119,7	$MnSiO_3$ (родонит)	-289,0
MnO_4^-	-107,4	$Mn(OH)_3$	-181,0

также растворенного. Предполагают, что не менее 25% промежуточной формы окисления – Mn(III) – связывается в форму растворимых пиро- и/или полифосфатов марганца. Поэтому в зоне редокс-клина присутствует вполне ощутимая концентрация $[Mn(III)]_{\text{водн}}$ – на уровне 0,5–1,0 мкМ [72]. Комплексообразование Mn(III) с пирофосфатом порождает открытый русскими геохимиками в стагнированных бассейнах феномен так называемого *фосфатного диполя* – резкого убывания концентрации свободного фосфат-иона выше редокс-границы. Например, расчетная модель для Черного моря показывает на глубине ~90 м (непосредственно ниже редокс-границы) концентрацию $[PO_4] \approx 4,5$ мкМ, а на глубине ~80 м (выше редокс-границы) концентрация $[PO_4]$ падает до значения $\approx 0,6$ мкМ [21].

1.3. Абиогенный процесс. Кинетика против термодинамики

Тонкодисперсность оксигидроксидов марганца, наличие в них большого количества примесей, близость величин стандартной свободной энергии Гиббса ΔG (табл. 1) – все это в значительной степени лишает силы термодинамические оценки вероятности тех или иных парагенезисов марганцевых минералов – в данном случае «злая волшебница кинетика» неизменно одерживает победу над «доброй волшебницей термодинамикой» [40]. Действительно, как указано в обзоре Д. Крерара и соавт. [54, р. 297], присутствие в оксидах марганца элементов-примесей может значительно изменить теоретические значения их ΔG , так что теоретические поля на диаграммах Eh–pH таких «контаминированных» минералов, как псиломелан, криптомелан или тодорокит, могут значительно изменить свою конфигурацию.

Дисперсность индивидов и феномен нуклеации также изменяют относительную стабильность минералов. Так, вместо пиролюзита (β -MnO₂) в современных морских осадках наблюдается бёрнессит (δ -MnO₂), и его удается получить в эксперименте путем быстрого окисления Mn²⁺ – несмотря на то, что (как мы видели в табл. 1) он имеет менее выгодное теоретическое значение ΔG (–108,3 против –111,3). Дело в том, что бёрнессит не только содержит много примесей, которые понижают значение ΔG , но и является очень дисперсным, вплоть до криптокристаллического – в отличие от хорошо окристаллизованного пиролюзита.

Наконец, простые термодинамические закономерности сильно осложняются в реакциях, протекающих ступенчато – когда устанавливается равновесие не во всей системе, а лишь в ее локальных участках. Например, MnO₂ имеет, по меньшей мере, четыре кристаллических разновидности (бёрнессит, нсутит, пиролюзит и рамделлит) с величинами ΔG , различающимися меньше чем на 2%. Поэтому могут существовать все четыре фазы – что и наблюдается, хотя пиролюзит все же преобладает в континентальных минеральных парагенезисах.

1.4. Биогенное окисление Mn(II)

Крайняя медленность абиогенного окисления марганца находится в очевидном противоречии с широким распространением манганатов в зоне гипергенеза – в почвах, аллювии, болотах, озерах и в кислородных водах на дне морей и океанов в форме

ЖМК и ЖМ-корок. Поэтому уже давно появились соображения, что процесс окисления Mn(II) не обходится без участия биоты, снимающей кинетические ограничения и увеличивающей скорость окисления Mn(II) на много порядков. Кроме того, по свидетельству проф. Б. Тебо и его сотрудников [68], уже с 1901 г. стали известны *специализированные окисляющие Mn(II) микроорганизмы*.

В итоге обстоятельного обсуждения всех имевшихся к 1917 г. данных о генезисе морских и океанских ЖМК, **Я.В. Самойлов с полной определенностью высказался в пользу бактериального «химико-биологического процесса»**: «Мы всецело стоим на той точке зрения, которая рассматривает образование железомарганцевых желваков, преимущественно, как результат химико-биологического процесса и выдающуюся роль в их создании приписывает организмам <...>. Мы склонны <...> главное значение придавать жизнедеятельности микроорганизмов, мангано- и ферримикроорганизмов» [26, с. 106].

30 июля 1922 г. в докладе на общем собрании Немецкого геологического общества Я.В. Самойлов со ссылкой на недавние исследования ЖМК Черного, Балтийского и Баренцева морей (подробно изложенные в том же году в его статье с Титовым [26]) прямо назвал эти образования **биолитами** [65]: «In einer unserer letzten Arbeiten «Über die Mangan-Eisenknollen auf dem Boden des Schwarzen, Baltischen und Barenzow-Meeres» kommen wir²⁴ ebenfalls zu der Überzeugung, dass diese Knollen Biolithe sind»¹. (Здесь ²⁴ – ссылка из статьи Я.В. Самойлова и А.Г. Титова [26]).

Обычно допускают, что микробиота выполняет функции катализатора процесса окисления. Однако распознавание процессов бактериального катализа окисления Mn или Fe в природных условиях (а не в лабораторных культурах) всегда является непростой задачей, поскольку нелегко отделить биогенный процесс от абиогенного – тем более что окисление в обоих случаях требует присутствия в среде кислорода. Поэтому бактериальный катализ предполагают тогда, когда можно оценить скорость редокс-процесса – если известны параметры диффузии и исходные концентрации реагентов. «Если эти скорости оказываются слишком велики для чисто неорганического механизма – то часто привлекают биологический катализ» [70, S. 1247]. Например, по оценкам проф. Б. Тебо и соавт. [69], бактериальный процесс ускоряет окисление Mn(II) на 5 порядков в сравнении с абиогенным окислением.

Доказательства участия микробиоты в окислении марганца можно разделить на косвенные и прямые, а само это участие может быть как пассивным (подложка-субстрат для минерализации манганатами), так и активным (производство манганатов в процессе метаболизма).

К числу **косвенных улик** можно отнести (а) некоторые наблюдаемые корреляции; (б) странные, противоречащие термодинамике взаимоотношения минералов-манганатов; (в) присутствие в природных манганатах «биофильных» элементов-примесей; (г) присутствие в манганатах бактериоморфных структур и, наконец, (д) присутствие в природных манганатах живых бактерий.

¹ «В одной из наших последних работ («О марганцево-железистых конкрециях на дне Черного, Балтийского и Баренцева морей») мы также пришли к убеждению, что эти конкреции являются биолитами».

Корреляция концентраций марганца и обилия биоты

В осадках Белого моря наблюдалось резкое обеднение количества известковых раковин моллюсков на участках дна, обогащенных марганцем. По мнению Т.И. Горшковой [6], это объясняется выделением CO_2 Mn-окисляющими микроорганизмами. Также и в модельных микробиологических опытах с озерным илом под аэрированной водой происходило образование двухзональной колонки осадка, где вверху, с наибольшим обилием железобактерий, формировался слой с оксигидроксидами Mn(IV) и Fe(III), в котором величина Eh достигала 700–800 мВ, против 400–500 мВ в наддонной воде (и до –100 в восстановленном слое). Описывая эти знаменитые опыты, В.С. Савенко отмечает, что тот факт, что «в верхнем окисленном слое численность железобактерий достигала наибольших величин, и именно здесь окислительно-восстановительный потенциал имел максимальные значения, свидетельствует о генетической связи оксигидроксилов марганца (IV) и железа (III) с микробиологическими процессами» [25, с. 118].

Трансформация тодорокита в безжелезистый вернадит, противоречащая термодинамике

Действительно, наблюдаемый в природе процесс трансформации туннельного тодорокита в псевдослоистый вернадит выглядит маловероятным, поскольку требует «значительной структурной перестройки, и его невозможно представить в виде твердофазной реакции. Этот процесс должен происходить через стадию растворения тодорокита, что трудно осуществить чисто химическим путем. Однако вполне вероятно биогенное замещение, т. е. участие микроорганизмов в данном преобразовании <...>» [15, с. 101]. Правильность этой идеи была доказана экспериментально Г.А. Дубининой (1976), получившей вернадит путем обработки навесок тодорокита раствором с культурой *Metallogenium* с грибом *Micelium sterilium* при 28 °С. Уже после трехсуточного опыта было зафиксировано присутствие в осадке вернадита. В итоге Г.Н. Лысюк заключает, что «проведенные опыты указывают на легкость замещения тодорокита вернадитом и убедительно свидетельствуют о биогенном характере этого процесса» [15, с. 102].

Присутствие в природных манганатах «биофильных» элементов-примесей

Оказывается, в отличие от абиогенного окисления, только при бактериальном окислении Mn(II) в формирующихся манганатах присутствуют примеси Co, Cu, Ni, Zn, Fe! Как известно, все эти микроэлементы, входя в состав активных центров ферментов, являются обязательными компонентами живых организмов. Это соображение многое проясняет в проблеме накопления перечисленных элементов в океанских ЖМК и ЖМ корках. Наиболее радикальную позицию в вопросе об источнике элементов-примесей (а также и самих Mn и Fe) в океанских ЖМК занимает акад. А.П. Лисицын [3]. В концепции А.П. Лисицына главным источником элементов-примесей в океанских ЖМК является растворение органического и минерального биогенного вещества *биофильтров*, главным образом – планктоногенного.

Биоморфные структуры – отдельные клетки, колонии, гликокалис, маты.

Еще в конце 1970-х гг. было очень мало материалов о присутствии в манганитовых рудах остатков минерализованных Mn-окисляющих микроорганизмов [66]. Однако с развитием техники микроразового анализа все сомнения в присутствии в оксидных Mn рудах минерализованной микрофлоры (бактерий и грибов) были развеяны [2; 16–18]. Оставались лишь разногласия специалистов относительно характера этой микрофлоры: представлена ли она специализированными Mn-окисляющими формами (*Metallogenium*, *Gallionella*, *Sphaerotilus*, *Pseudomonas*), или же окисление Mn(II) производилось неспецифическими формами, в частности железобактериями. В частности, из числа железобактерий заслуживает внимания открытый на Гавайских подводных вулканах новый (шестой) класс Протеобактерий – так называемые *дзета-бактерии*, и, в частности вид *Mariprofundus ferrooxydans*, поглощающий CO_2 и получающий энергию путем окисления Fe(II) до Fe(III). Здесь на подводной горе Лоихи высотой более 4 км над дном, на глубине 956 м разгружаются железистые углекислые венты с медианной температурой ~23 °С, содержащие 300 мМ CO_2 и 50–750 мкМ Fe(II) [57]. Однако о том, могут ли эти бактерии окислять и марганец, в литературе не сообщается.

Г.Н. Лысюк описала в океанских ЖМК биоморфные структуры, которые она уверенно сопоставляет с микробиологическими объектами. Ею наблюдались три типа таких объектов: (1) «минерализованный гликокалик» (т.е. слизистая оболочка клеток бактерий), сложенный чешуйками рентгеноаморфной фазы; при нагревании эта фаза трансформировалась в тодорокит [18]; (2) кокковидные микроглобулы, сложенные тодорокитом; (3) структуры цианобактериального мата в межслоевом пространстве ЖМК – «биопенки». Такие биопенки «сложены бактериями веретенообразной, палочковидной, кокковидной форм и нитчатыми чехлами бактерий» [15, с. 103].

Присутствие живых бактерий в ЖМК

В 1971 г. в ЖМК и окружающих их пелагических илах центральной части Тихого океана Ю.И. Сорокин обнаружил высокую бактериальную активность: «Наружная поверхность конкреций, находящаяся в контакте с водой, заселена микрофлорой заметно гуще, чем ее поверхность, погруженная в ил, и чем сам окружающий ил. Эта относительная активность микрофлоры, и особенно ее продуктивность на свободной поверхности <...> в 10–20 раз выше, чем в окружающем иле. На станции 5996 (глубина 4820 м, слабокремнистый алевритово-пелитовый ил – Я.Ю., М.К.) это превышение составило 200 раз. Продукция бактерий и ассимиляция ими CO_2 достигает здесь уровня продуктивных илов склонов островов. Коэффициенты P/B, характеризующие скорость возобновления биомассы бактерий, в соскобах с верхней части конкреций также обычно в 5–10 раз выше, чем в окружающем иле» [28, с. 565].

В январе 1976 г. экспедицией на «Вальдивии» в тихоокеанских ЖМК были открыты Mn-окисляющие бактерии [66]. Из частично окисленных родохрозитовых руд, в которых присутствуют как реликтовый Mn(II), так и конечный Mn(IV), были выделены и успешно культивированы *Metallogenium symbioticum*,

M. personatum (?) и *Pseudomonas*. Оставалось лишь неясным, функционирует ли *Metallogenium symbioticum* только в симбиозе с грибами, или последние могут окислять марганец и самостоятельно [66].

Хотя о случайных совпадениях здесь не может быть и речи, приходится признать, что ни одна из перечисленных уликов не является решающей, то есть, при высокой вероятности процесса бактериального окисления, они все-таки не доказывают, что такой процесс происходил. В отличие от этих косвенных уликов, **прямыми доказательствами биогенного окисления Mn(II) является существование в природе специализированных Mn-окисляющих бактерий и функционирование их в лабораторных культурах.**

Согласно краткому обзору А.А. Фаламина и А.В. Пиневица [30], больше всего видов таких бактерий имеется среди Proteobacteria. В частности, представители класса Alphaproteobacteria – *Hypermicrobium* sp. и *Pedomicrobium* sp. накапливают диоксид марганца на наружной поверхности клеточной мембраны. Из представителей класса Betaproteobacteria Mn(II) окисляют многие виды *Leptotrix* sp., чехлы которых пропитываются минералами марганца. Во всех этих случаях окисление марганца выполняет важную биологическую функцию – детоксикацию H_2O_2 , которая накапливается при дыхательном окислении органического вещества. Другой механизм окисления Mn(II) у термофильных *Caldimonas manganoxidans* – при помощи внеклеточной оксидазы, «с целью» ее нейтрализации, поскольку в высоких концентрациях этот фермент также токсичен для клеток. Указывают [30], что пресноводная бактерия *Pseudomonas siderocapsa*, а также некоторые штаммы *Oceanospirillum* sp. из класса Gammaproteobacteria используют энергию окисления Mn(II) в метаболизме. Эндоспоры марганец-окисляющих штаммов *Bacillus* sp. (Firmicutes) обволакиваются диоксидом марганца, который используется в качестве акцептора электронов при прорастании спор в анаэробных условиях. Указывают также [30], что известны случаи, когда физиологический смысл функции окисления Mn(II) неясен – примером служит *Planctomyces* sp. (Planctomycetes).

В 1985 г. из воды знаменитого стагнированного залива (фьорда) Саанич (Британская Колумбия в Канаде) с глубины 120 м, где находилась поверхность раздела O_2/H_2S , был выделен и культивирован штамм SI85–9A1 альфапротеобактерии *Aurantimonas* sp., которая на субстрате глицерина активно окисляла марганец, введенный в среду в форме $MnCl_2$ в концентрации 100 мкМ. Например, в контроле (без $MnCl_2$) через 200–600 часов количество бактериальных клеток увеличилось (в единицах оптической плотности при 600 нм) от исходной, близкой к нулю, только до 0,2, тогда как в опытах с $MnCl_2$ этот показатель стремительно достигал значений 0,8 [56, р. 2650]. Это значит, что окисление бактериями марганца обеспечивало быстрый прирост популяции бактериальных клеток. При этом оказалось, что изученный штамм содержит ген важнейшего фермента фиксации CO_2 в цикле Кальвина-Бенсона, рибулозо-1,5-бисфосфаткарбоксилазы/оксигеназы. Полагают, что этот фермент может каким-то образом принимать участие в окислении Mn(II).

Б. Тебо и соавт. [69, р. 230] предполагают, что «микробное окисление Mn(II) является исключительно внеклеточным процессом. Mn оксиды осаждают-

ся вокруг клеток или накапливаются на слизистых оболочках <...> Часто клетки полностью инкрустируются Mn-осадками <...>». По-видимому, эта способность к внеклеточному окислению Mn(II) должна обеспечивать микробам какие-то биологические преимущества, хотя строго это никому пока не удалось доказать. На этот счет высказано не меньше пяти-шести правдоподобных гипотез. Например, предполагают, что окисление иммобилизует токсичный растворенный Mn(II), переводя его в безопасный осадок MnO_x , а также иммобилизует и другие металлы-токсиканты, которые сорбируются на MnO_x . Другое толкование в терминах токсичности состоит в том, что формирование осадка MnO_x защищает клетки от действия токсичных форм кислорода. Допускают также, что формирование инкрустаций MnO_x может предохранять бактерии от действия ультрафиолета, хищников и вирусных атак. Кроме того, пленки MnO_x , будучи мощными адсорбентами катионов, могут служить поставщиками нужных бактериям микроэлементов (Co, Ni, Cu и др.).

Наиболее весомым подтверждением реальности микробиологического окисления Mn(II) является получение манганатов в микробиологических экспериментах. В настоящее время их проведение уже достаточно много. Еще в 1971 г. в опытах В. Крумбайна [60] было показано, что некоторые виды грибов и бактерий, выделенные из донных осадков Бискайского залива, при культивировании в среде с C_{org} и N в разбавленной дистиллятом (3:1) морской воде, осаждали Mn даже без добавок в среду $MnSO_4$, т.е. при убогих природных концентрациях растворенного марганца. По свидетельству Г.Н. Лысюк [15, с. 101], в эксперименте А.М. Горшкова и соавт. (1992) с культурой *Metallogenium* на субстрате с 0,5 % $MnCO_3$ при pH = 7, T = 25 °C и насыщении среды кислородом был получен смешаннослойный бузерит-1/бузерит-2.

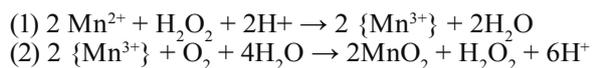
12-суточный эксперимент с бинарной культурой *Metallogenium*, выделенной из тихоокеанских ЖМК, на субстрате родохрозита + крахмала (раствор 0,1–1,0 г/л) при pH ~7, проводили прямо на борту научно-исследовательского судна «Академик Виноградов» с немедленным рентгенографическим контролем полученных «Mn-биопродуктов». Культивирование вели в двух вариантах: (1) морская вода + дистиллированная вода, 1:1, и (2) дистиллированная вода. В первом варианте в Mn-биопродуктах доминировала фаза 7,4 Å, во втором – 9,8 Å. Дальнейшее лабораторное изучение Mn-биопродуктов провели с применением всего арсенала современных методов – ИК спектроскопии, термического анализа, электронной микроскопии и микродифракции [8]. В итоге в «морском» опыте была идентифицирована смесь бёрнессита, вернадита и рентгеноаморфной Mn-оксидной фазы, а в «пресноводном» – смесь бузерита-I, асболана, нерегулярного смешаннослойного асболан-бузерита (с малой долей бузеритовых пакетов), вернадита и $MnCO_3$. **Таким образом, бактериальный синтез за короткое время создал все Mn минералы природных ЖМК, за исключением тодорокита.**

1.5. Механизмы и условия бактериального окисления Mn(II)

Считают, что микроорганизмы используют два механизма окисления: прямой и косвенный, или, в

терминах В.И. Вернадского и А.В. Лапо, осуществляют две биосферных функции – *концентрационную* и *средообразующую* [46]. Прямой механизм – это связывание Mn(II) клеточными макромолекулами (например, протеинами) на клеточных стенках или в составе внеклеточных комплексов с одновременным его окислением. Косвенный механизм – это изменение pH и Eh среды путем выделения окислителей, кислот или оснований.

Как и в абиогенном процессе, предполагают, что микробное окисление Mn(II) до Mn(IV) является двухступенчатым процессом, в котором на промежуточной ступени образуется комплекс Mn(III) с ферментом, обозначаемый как {Mn³⁺}:



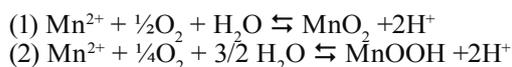
В этой реакции фигурирует перекись водорода, которая может продуцироваться железобактериями. Хотя теоретически этот процесс идти не должен, поскольку Eh у пары Mn(III)/Mn(IV) выше, чем у пары H₂O₂/H₂O (1,54 В > 1,35 В), предполагают, что формирование комплекса {Mn³⁺} существенно снижает Eh окисления. Например, достоверно известно, что грибной фермент Mn-пероксидаза способен катализировать окисление Mn(II). Но вместо этого фермента можно себе представить и какую-нибудь органическую кислоту, способную связать в комплекс Mn(III).

Для функционирования любой бактериальной культуры необходимо выполнение ряда условий, среди которых – определенная минимальная концентрация пищи-субстрата, ниже которой метаболизм невозможен, и определенные параметры среды: значения температуры, pH и Eh.

А. Значения Eh, определяемые концентрацией растворенного кислорода

Как отмечает Б. Чисвел, в природных пресных водах (озерах и водохранилищах) лимитирующим фактором процесса окисления Mn(II) является не количество видов микробиоты, а концентрация растворенного кислорода. «Чтобы завершить окисление Mn²⁺ до MnO₂, требуется концентрация растворенного кислорода примерно 5–6 мг/л. Примечательно то, что, хотя для такого окисления наиболее благоприятна температура 26–30 °С, оно может быть довольно быстрым при температуре 15 °С» [33, с. 551–552].

На основании экспериментов со штаммом SG-1 спор морской бактерии *Vacillus* sp. в морской и деионизированной дистиллированной воде с известной величиной δ¹⁸O были предложены две реакции бактериального окисления марганца [62]:



При более обильном снабжении кислородом в реакции (1) бактерии окисляют Mn(II) до Mn(IV), а в реакции (2) – только до Mn(III). При этом по величине δ¹⁸O получающихся оксида и гидроксида марганца можно судить о долях свободного кислорода и кислорода воды, израсходованных на окисление.

Б. Особая роль субоксической зоны в стратифицированных бассейнах

В индийском обзоре-2011 [67] со ссылкой на (Schweisfunth et al., 1978) указано, что природный бактериальный катализ окисления марганца осуществляется только в диапазоне pH 5,5–8,0, при Eh > +200 мВ и концентрации растворенного кислорода [O₂] в диапазоне 3–5 мг/л. Согласно принятой на Западе типизации редокс-обстановок седиментации, такие концентрации кислорода соответствуют оксическим (окислительным) фациям [41, с. 242]. Однако такое ограничение следует считать безусловно ошибочным. Как показано в целой серии современных микробиологических работ (например [68]), максимум активности бактерий-окислителей Mn(II) в стратифицированных бассейнах приходится на *пограничную зону редокс-раздела* (O₂/H₂S), в которой концентрация растворенного кислорода отвечает «субоксическим» фациям, т.е. < 2 мг/л [41, с. 242].

В. Концентрация Mn²⁺ в субстрате

Установлено характерное противоречие: современные железобактерии рода *Metallogenium*, способные окислять Mn²⁺, обитают только в пресноводных водоемах, тогда как останки очень похожих на них трихосфер найдены в нескольких докембрийских морских формациях (в том числе в железистых кварцитах), а также в палеогеновых морских кремнях острова Тимор. Это подсказывает, что в воде современного океана не достигается нужная концентрация Mn²⁺ [54]. Действительно, если концентрации Mn²⁺ в воде озер исчисляются миллиграммами на литр, то в морской воде – это мкг/л, или чаще десятые или сотые доли мкг/л.

Г. Значения pH

Как в абиогенных экспериментах Листойвой, так и во многих других, проведенных в стерильных средах, осаждение гидроксидов Mn(III, IV) проходило при повышении pH – и тем эффективнее, чем выше pH. При бактериальном окислении картина противоположная – оно идет в слабо кислой среде при pH от 6,5 до 7,0, и сильно замедляется или прекращается при более высоком pH. Например, при концентрациях NH₄⁺ 3–5 мг/л окисление Mn(II) полностью ингибируется, а при меньших концентрациях – сильно замедляется [66].

Д. Сосуществование микробов-оксидантов с микробами-редуцентами

В абиогенных экспериментах условия задают так, что Mn(II) только окисляется, либо наоборот – Mn(III, IV) – только восстанавливается. Напротив, для природных обстановок характерна *микролокальность редокс-состояния среды* – т.е. *сосуществование* окислительных и восстановительных сред в микрообъемах, что прекрасно видно на примере сложных манганатами океанских ЖМК, в которых, как бы вопреки термодинамике, присутствуют и резко восстановленные фазы, такие как сульфиды и самородные металлы [2, 16, 25, 39]. Сосуществование оксидантов с редуцентами ведет к тому, что сформированные оксиды Mn могут вновь восстановиться и раствориться [66]. Примером этого являются илы оз. Пуннус-Ярви в Карелии, где бактериальное восстановление

марганца с формированием родохрозита, как предполагали советские микробиологи, сочетается с бактериальным же окислением марганца [27].

Е. Роль фосфатов и сидерофоров в комплексовании Mn(III)

Выше (см. раздел 1.2) была подчеркнута роль фосфатов в удержании в растворе Mn(III) в форме вполне стабильного фосфатного комплекса. Но, оказывается, фосфатные комплексы Mn(III) образуются и в бактериальном окислительном процессе! Недавно было доказано участие пирофосфатного комплекса (микробиологи обозначают его как Mn(III)-PP) в процессе окисления Mn(II) бактерией *Aurantimonas manganoxydans* (штамм SI85–9A1) и спорами *Bacillus* sp. [68, p. 289]. Но, по-видимому, еще важнее комплексование Mn(III) с органическими лигандами. Среди них ведущее значение имеют так называемые *сидерофоры* – бактериальные продукты, способные хелатировать Fe(III), но в условиях дефицита железа еще легче связывающиеся с Mn(III). В частности, сидерофоры продуцируются бактериями *Pseudomonas putida* (штаммы MnB1 и GB-1). Выясняется, что сидерофоры широко распространены в природе в концентрации на уровне пико- и наномолей – в пресных и морских водах и в почвах. Поэтому, как заключили Б. Тебо и др. в своем обзоре [68, p. 289], «возможно, что обусловленное сидерофорами окисление Mn(II) более важно для окружающей среды, чем это можно было ожидать».

Эти открытия, между прочим, требуют переоценки доли растворенной формы Mn^{2+} в природных водах. До недавнего времени «растворенным» Mn(II) считали марганец, прошедший через фильтр 0,2 или 0,4 мкм, а то, что задерживалось на этом фильтре, относили к твердой фазе оксидов Mn(III, IV). Но открытие растворимых бактериальных форм Mn(III)_{орг} заставляет отказаться от этой схемы: через фильтр может проходить и эта форма Mn(III) [68].

Ж. Роль «мультимедных» ферментов

В последние годы выявлялась важная роль специфического фермента в бактериальном окислении марганца, а именно так называемой *мультимедной оксидазы (МСО)*, содержащей четыре атома меди и поэтому способной производить двухэлектронный редокс-процесс при окислении субстрата. Кроме МСО, участие которой в окислении Mn(II) считается доказанным, к этому же классу ферментов относят лакказу, аскорбатоксидазу, церулоплазмин, а также феноксоцинсинтазу, билирубиноксидазу и некоторые др. Не исключено, что и перечисленные ферменты способны окислять Mn(II). Во всяком случае, в экспериментах показано, что добавление в бактериальную культуру раствора меди ускоряет бактериальное окисление Mn(II) [67].

2. Марганец в процессах формирования кор выветривания

Коры выветривания (КВ) формируются при взаимодействии коренных пород с атмосферным воздухом и грунтовыми водами. При формировании КВ марганец либо выносятся из профиля КВ, либо концентрируется в нем, причем оба эти гипергенных процесса имеют важнейшее рудообразующее значение. Вид профиля коры выветривания зависит от состава субстрата (коренной породы) и pH–Eh параметров среды.

2.1. Формирование КВ и гипергенный Mn рудогенез

Формирование богатых марганцевых руд по субстрату марганценосных метаморфитов возрастом более 1 млрд лет на древних кратонах, тектонически поднятых в зону гипергенеза, особенно характерно для материков Гондваны. Например, латеритное выветривание марганценосных метаморфитов в Бразилии (шт. Минас Жераис) продолжалось 25–30 млн лет – с олигоцена до настоящего времени [50, p. 304]. Один из наиболее известных примеров – гигант Моанда в Габоне, где субстратом для кайнозойского латеритного выветривания послужили марганценосные черные сланцы докембрийской формации Франсвилль, содержащие до 13% Mn в форме сложных Mn–Ca–Mg карбонатов. Что касается Mn гиганта Постмасбург в Южной Африке, то латеритное выветривание докембрийских марганценосных доломитов, содержащих не больше 4% Mn, здесь происходило еще в карбоне [50, p. 304].

В монографии Н.М. Страхова и др. (1968) подробно реферируются данные об узкой полосе мелких эоценовых (?) Mn месторождений карстового типа в предгорьях Аппалачей, протянувшейся через штаты Вирджиния, Теннесси, Джорджия и Алабама. Источником марганца в этих рудах являются, по-видимому, подстилающие карбонатные породы палеозоя, содержащие доли процента Mn (в некоторых образцах – до 1,24 %). Допускают, что обогащение марганцем палеозойского субстрата было вулканогенным [29].

По мнению Ю.Н. Занина [12], источником марганца в карбонатных рудах георгиевского горизонта верхней юры Западной Сибири послужили синхронные коры выветривания на Урале. В пользу этой идеи свидетельствует существенное снижение и мощностей, и содержания Mn в пластах марганцевых карбонатов по мере удаления на восток от Урала – на расстояние до 750 км. О том, что из кор выветривания выносилось также Fe, говорит чередование пластов Mn карбонатов с глинисто-глауконитовыми породами, а о выносе Si свидетельствует повышенная кремнистость пластов Mn карбонатов. В проведенных при комнатной температуре экспериментах И. М. Варенцова было показано, что при выщелачивании (т. е. при подводном выветривании) субмаринных базальтов и палагонитовых туфов морской водой в океан выносятся количество марганца, сопоставимое с его привнесом с континента [71]. Напомним, что идея о том, что источником Mn для океанских ЖМК является субмаринное выветривание вулканитов, восходит еще к Дж. Меррею (1876 г.) [26, с. 33–34].

2.2. Два климатических типа КВ

Как известно, существуют два крупных климатических (и одновременно геохимических) типа КВ: гумидный и аридный.

В *гумидном климате* выветривание субстрата происходит в кислой среде – под действием гумусовых кислот. Экспериментально доказано, что Mn(II) может устойчиво существовать в растворе, не окисляясь, благодаря комплексованию с почвенными фульвокислотами (ФК), аналогично поведению растворенного Fe(II). Более того, поскольку стандартный потенциал раствора ФК составляет около +0,5 В, то существовавшие в почвенном субстрате манганаты в растворе ФК восстанавливаются, и образовавшийся Mn(II) образует комплекс ФК–Mn, т.е. форму $(Mn_{орг})_{водн}$. Особенно ярко этот процесс

проявлен в торфяных водах Западной Сибири, где концентрация Mn может превышать 50 мкг/л, причем на форму ($Mn_{орг}$)_{водн} приходится ~ 8% всего валового марганца торфяников [45, с. 532–533]. Поскольку, согласно В.Т. Фролову [32, с. 134], подзолистые почвы – это не что иное, как кислая гумидная кора выветривания умеренного пояса, то, с учетом огромной площади, занятой такими почвами (около 30 млн. кв. км по А.В. Македонову [19, 20]), процесс выноса марганца из гумидных КВ оказывается грандиозным. Раньше или позже почвы, болота и озера дренируются реками, и ($Mn_{орг}$)_{водн} поступает в речные воды, где на эту форму приходится не менее 40% всего растворенного марганца [11].

В **аридном климате** преобладает щелочная среда выветривания, поэтому Mn окисляется и концентрируется в остаточных продуктах гидролиза вместе с Fe и Al. Например, пленки «пустынного загара» содержат 0,11%–0,66% MnO, а в его составе определены бёрнессит, тодорокит, пиролюзит и псиломелан [61]. Характерно, что, по мере увеличения дальности миграции вынесенного марганца, нарастает его отделение от железа. Так, в лесостепной зоне Западной Сибири установлено нелинейное возрастание марганцевого модуля ММ (Mn/Fe) в фаціальном ряду от водосборов до искусственного пруда с анкеритовыми и железно-марганцевыми конкрециями, росшими со скоростью 1,7–1,8 мм/год:

лессовидные суглинки на водосборах (0,02) ⇒ почвы (0,03) ⇒ грунтовые воды (0,29) ⇒ прудовая вода (0,12) ⇒ донные осадки (0,12) ⇒ анкеритовые конкреции (0,21) ⇒ ЖМК (0,93).

Правда, при этом «*внутри каждой из выборок величина модуля варьирует в весьма широком диапазоне, иногда превышая в отдельных значениях средние показатели соседнего по миграционной схеме объекта*» [37, с. 682].

Однако эта простая схема двух типов выветривания сильно осложняется двумя обстоятельствами.

Во-первых, в гумидных КВ формируются *вторичные геохимические барьеры* для растворенного Mn(II) в форме гидроксидов Fe, поэтому первоначально вынесенный при разложении первичных минералов Mn(II) может не полностью покинуть профиль КВ и отчасти зафиксироваться на этих барьерах путем сорбции (с последующим окислением), формируя фаціальный ряд (по мере нарастания дальности миграции): почвы ⇒ болота ⇒ озера. В почвах лесной зоны умеренного климатического пояса – это иллювиальные железистые горизонты, называемые ортштейнами; по оценке А.В. Македонова [20, с. 21], они содержат в среднем около 3,8% Mn и около 10% Fe. Их фаціальный аналог в тропиках – «латеритные и саванные железняки» – значительно богаче железом (в среднем не менее 40%), но гораздо беднее марганцем (не более 1% Mn). В **болотах** – это *болотные руды*. Марганца в них меньше, чем в ортштейнах (в среднем 0,84%), однако известны и болотные руды, резко обогащенные марганцем – до 51%! По свидетельству А.В. Македонова, «они описаны Фогтом в Норвегии, но встречаются почти во всей лесной зоне: от Урала <...> до США и Канады (Новая Шотландия, Новый Брауншвейг, Мэн; режье – Нью Гэмпшир, Вермонт, Массачусетс, Род-Ай-

ленд, Пенсильвания. Изредка они прослеживаются и в болотах субтропических лесов (Виргиния, Северная Каролина)» [20, с. 40]. В **озерах** – это *озерные ЖМК и ЖМК корки*. Такие образования в северном полушарии распространены почти столь же широко, как и почвенные ортштейны, причем их приуроченность к определенной ландшафтной зоне выражена еще более резко [20, с. 44]. Они формируются очень быстро, со скоростью порядка 0,5 см/год и содержат в среднем 38% Fe и около 4,5% Mn, причем «*по сравнению с ортштейнами процесс происходит в еще более раннедиагенетическую фазу*» [20, с. 52]. Впрочем, встречаются они и в тропических озерах гумидной зоны – в лесах и саваннах. В целом же, по оценке А.В. Македонова [19], «приближенные геологические запасы» гипергенных марганатов на суше (в форме ЖМК) составляют до 500 млрд т.

Во-вторых, указанная разница процессов выветривания по гумидности и аридности имеет силу только в условиях современного (низкого) атмосферного pCO_2 . Однако, согласно термодинамическим расчетам В.А. Копейкина [13], при высоких значениях атмосферного pCO_2 на уровне 0,01 атм. (современное значение – 0,0003 атм.) марганец остается в растворе в форме Mn^{2+} даже в окислительной обстановке. Поскольку в былые геологические эпохи (например, в раннем докембрии) величина pCO_2 была значительно выше современной, марганец мог интенсивно выноситься и из кор выветривания аридного типа.

Если от современных почв перейти к геологическим объектам – более древним корам выветривания, то окажется, что в одних случаях марганец накапливался в КВ, а в других – выносился.

Преимущественный вынос Mn из КВ. В узлах пересечения разломных зон на Украинском щите развиты линейные глинистые коры выветривания, при формировании которых происходил интенсивный вынос марганца [23, с. 199].

Поведение марганца при выветривании гранитов можно видеть на примере коры выветривания Барлакского массива в Западной Сибири, сложенной среднезернистыми порфиroidными биотитовыми гранитами. Массив размещен в верхнепалеозойских песчано-сланцевых толщах Кольвань-Томской складчатой зоны. В коре выветривания (предположительно палеогеновой) выделяются снизу вверх [5]:

- (I) исходные породы
- (II) зона дезинтеграции
- (IIIa) нижняя гидрослюдисто-каолининовая подзона
- (IIIб) средняя каолининовая подзона, еще без обохривания
- (IIIв) верхняя каолининовая зона с охрами
- (IV) переотложенные породы.

В этих зонах содержания марганца, железа и величины марганцевого модуля ММ = Mn/Fe меняются следующим образом:

$\Sigma Fe_2O_3, \% 2,24 \Rightarrow 2,78 \Rightarrow 2,62 \Rightarrow 2,55 \Rightarrow 4,23 \Rightarrow 7,70$
 $MnO, \% 0,025 \Rightarrow 0,018 \Rightarrow 0,016 \Rightarrow 0,010 \Rightarrow 0,024 \Rightarrow 0,017$
 $Mn/Fe 0,012 \Rightarrow 0,007 \Rightarrow 0,007 \Rightarrow 0,004 \Rightarrow 0,006 \Rightarrow 0,002$
 $CaO, \% 1,66 \Rightarrow 0,65 \Rightarrow 0,58 \Rightarrow 0,56 \Rightarrow 0,52 \Rightarrow 0,75$
 $Mn/Ca 0,016 \Rightarrow 0,030 \Rightarrow 0,030 \Rightarrow 0,019 \Rightarrow 0,050 \Rightarrow 0,025$

Таким образом, налицо тенденция выноса марганца (в основном, параллельно с Са) из КВ – во всяком случае, из КВ in situ. Это видно как по содержаниям MnO, так и по значениям марганцевого модуля. Железо, напротив, накапливается, но оба изменения нелинейны, поэтому вынос Mn прослеживается только в виде общей тенденции, с некоторым накоплением в третьей каолиновой зоне, что может объясняться ресорбцией вынесенного Mn на гидроксидах железа, обогащающих эту зону.

Изучение мезозойско-кайнозойских КВ по амфиболитам и гипербазитам Приднепровья показало, что при выветривании происходит отделение марганца от железа: «Марганец мигрировал из коры выветривания, железо оставалось на месте залегания пород. Эффективное отделение марганца от железа было связано также с местным переотложением пород коры выветривания (делювиальные процессы). В эту стадию железо преимущественно оставалось в переотложенных породах, а марганец выносился за их пределы <...>. Приведенные материалы убедительно свидетельствуют об отделении марганца от железа и выносе из коры выветривания. Экспериментальное выщелачивание марганца и железа из пород², по-видимому, еще не точно моделирует более сложные стадийные природные процессы, происходящие в коре выветривания» [9, с. 137].

Накопление Mn в КВ. В тех же КВ на Украинском щите, развитых в зонах разломов, наблюдали, помимо выноса, и накопление марганца. По свидетельству В.Т. Погребного [23, с. 199], «к ним относятся известное Хоцеватское месторождение конкреционных руд марганца и железа на Побужье, представляющее собой продуктивную кору выветривания мраморизованных кристаллических известняков <...> и Николаевское кобальто-марганцевое рудопроявление в коре выветривания девонских эффузивов основного состава в зоне сопряжения Приазовского блока с Донбассом <...>». Отмечаются также скопления псиломелана в выветрелых альбититах Октябрьского щелочного массива и в коре выветривания железистых кварцитов Западного Приазовья и какое-то (неназванное) проявление манганитовых руд в линейно-трещинной коре выветривания. Видимо, накопление марганца в указанных КВ можно связывать с относительно щелочным составом субстрата КВ.

При этом вычисленные нами по табличным данным В.Т. Погребного значения ММ = Mn/Fe (0,16–15,76) оказались сильно повышенными. Даже в бедной марганцем и железом кремнистой коре ($Fe_2O_3 = 0,10$, $FeO = 0,50$, $MnO = 0,52$) величина ММ составляет 0,87, что на полтора порядка больше кларковой для изверженных пород. Однако степень относительного накопления марганца весьма различна. В корах, сильно обогащенных железом и/или глиноземом, величина ММ составляет 0,16–0,36, а в корах с наиболее сильным накоплением марганца ММ превышает единицу и достигает почти 16. Интересно, что появление в продуктах выветривания пиролюзита не сказывается заметным образом на повышении марганцевого модуля.

2.3. Влияние субстрата

Минеральный состав продуктов КВ очень сильно зависит от состава субстрата – либо преимущественно карбонатного, либо окисно-карбонатного или преимущественно силикатного. Более редкий тип субстрата – окисно-силикатный – известен, в частности, на Парнокском месторождении, где по нему сформировались богатые, преимущественно нсутит-криптомелановые, руды [47, с. 309].

Са-карбонатный субстрат

В штате Арканзас платформенный марганценовый ордовик представлен двумя толщами – известняками Fernville и с несогласием перекрывающимися их сланцами Cason [63]. В верхней (50–60)-футовой пачке известняков присутствуют стратиформные тела первичных гидротермальных карбонатно-окисных Mn руд, а в толще сланцев находятся многочисленные конкрециевидные колонии карбонатных водорослей-гирванелл, метасоматически замещенные первичными карбонатами марганца. Под действием кислородных грунтовых вод первичные руды подверглись интенсивному позднему выветриванию, главными минералами которых являются псиломелан, вад, гематит и лимонит, с малой примесью браунита и пиролюзита. В этих окисных гипергенных рудах в разных количествах могут присутствовать реликты первичных родохрозита, Са-Mn карбонатов, гаусманнита и силикатов марганца – неотокиита и бементита. Выветривание первоначально серых известняков и зеленовато-серых сланцев превратило их в рыхлые красные, коричневые и желтые «остаточные глины», в которых содержания марганца настолько высокие, что сами эти глины добывались в качестве руды, без отделения от них рудных минералов – носителей Mn и Fe. Выветривание проходило весьма неравномерно, подчиняясь зонам трещиноватости. Поэтому в известняках блоки «остаточных глин» могут изменяться от микроскопических до сплошных рудных массивов массой 27 тонн [63].

На Тахтакарачинском месторождении в верхнесилурийских отложениях Зеравшанского хребта первичные руды представлены родохрозитом, манганкальцитом и Mn кальцитом. Окисление этих руд, как показало исследование Е.М. Грибова [7], проходило в три этапа. На первом этапе образовался рентгеноаморфный вернадит, на втором – колломорфный рамделлит и на третьем – пиролюзит.

На нижнетортонских (то есть N_1^{5-1}) песчаных известняках в Львовской области Украины описана охристая кора выветривания, переходящая в верхней зоне в железисто-марганцовистую. В исходных известняках содержится всего 0,09% MnO и 1,91% Fe_2O_3 , в зоне охр – 0,16 и 41,05, а в марганцовистой зоне – 16,64 и 21,18% соответственно. Марганец вначале образует рентгеноаморфный гидроксид, а затем переходит в рансьеит. Формирование рансьеита «обусловлено взаимодействием бикарбонатов кальция, образующихся в процессе выветривания известняков, с аморфными гидроокислами марганца <...>. Описанная кора выветривания могла служить источником марганца для формирования Бурштынского месторождения марганца. Это указывает на возможность образования марганцевых месторождений в регионах, где отсутствуют богатые марганцем первичные породы» [48, с. 209].

² Авторы имеют в виду известные эксперименты К. Краускопфа [Krauskopf K.B. (1957) Geochim. Cosmochim. Acta, 12: 61–84], где разделения Mn и Fe не наблюдалось (Я.Ю., М.К.).

В Бурштынском месторождении карбонатных марганцевых руд первичные руды содержат в среднем 11,43% MnO, а продукты их выветривания – 30,0%. Здесь удается проследить все стадии процесса выветривания. Как заключают изучавшие этот процесс украинские геологи, «наличие в рудах, находящихся на различных стадиях окисления, рансьеита (и бузерита), бёрнессита и вернадита отображает реализацию следующего процесса: манганокальцит (Са-родохрозит) → рансьеит (+бузерит) → бёрнессит → вернадит. Это обусловлено интенсивным стадийным выносом из карбонатных руд Са, Mg, Na, CO₂ (прежде всего Са и CO₂) и накоплением марганца в процессе выветривания, а также постепенным переходом Mn²⁺ (манганокальцит) через фазы с Mn²⁺, Mn³⁺, Mn⁴⁺ (рансьеит) и Mn³⁺, Mn⁴⁺ (бёрнессит) к наиболее стабильной форме Mn⁴⁺ (вернадит) в зависимости от окислительно-восстановительного состояния среды гипергенеза. По всей вероятности, направление указанного процесса и состав минеральных новообразований зависят, прежде всего, от соотношения концентраций кальция и марганца в исходных карбонатных рудах» [49, с. 42–43]. Думается, что здесь не учитывается другой важный фактор гипергенного минералообразования – участие или неучастие бактериальной микрофлоры. Как известно из работ московских минералогов школы Ф.В. Чухрова, процесс бактериального образования вернадита – гораздо более быстрый по сравнению с абиогенным окислением Mn²⁺ [34; 35]. Поэтому в среде с активной микрофлорой вернадит должен формироваться не в конце ряда окисления, а в его начале, – как это и установлено теми же авторами – в коре выветривания по тортонским (позднемиоценовым) известнякам.

Fe-карбонатный субстрат

На западном склоне Южного Урала в мезозое (или в кайнозое?) сформировалась пестроцветная кора выветривания – в том числе и по субстрату рифейских Mn-содержащих сидеритовых пород. Гипергенное изменение этих сидеритов-1 вело к формированию бурых железняков с пиролюзитом и псиломеланом в верхних горизонтах и сильно обогащенных марганцем сидеритов-2 – в нижних горизонтах КВ. «Здесь, в ядрах мелких синклиналей <...>, сформировались небольшие участки руд с содержанием марганца до 10 % <...>. В связи с повышенной миграцией марганца в нижние части коры выветривания коровые сидериты Северного Наратая, Кальшты VI и других месторождений зигизмито-комаровского района более богаты этим элементом, чем сидериты другого генезиса <...>» [31, с. 439–440].

Вычисленный нами по выборке 20 проб средний состав (%) сидеритовой конкреции из верхнемайкопских (вероятно, нижнемиоценовых?) глин Крыма показывает, что железо сидерита почти нацело окислено: Fe₂O₃ = 41,79, FeO = 1,59, MnO = 0,41, Mn/Fe = 0,011. Марганца здесь заметно меньше, чем в менее окисленных сидеритах из нижнеплиоценовых «табачных глин» Керчи, а марганцевый модуль явно понижен против кларкового значения (при небольших колебаниях от 0,008 до 0,013). Очевидно, присутствовавший в сидерите марганец при окислении Fe(II) сильно выносился. Тем не менее, еще сохраняется значимая корреляция марганца с валовым железом ($r = 0,60 > r_{0,01} = 0,56$). Наша обработка 28

анализов вмещающих глин [36, с. 81] показала в них то же самое среднее значение ММ (0,012), что и в окисленной сидеритовой конкреции, при меньших содержаниях (Fe₂O₃ + FeO) = 7,79 + 0,44 = 8,23 % и MnO = 0,09 %. Это может означать, что первоначально вмещающие глины также содержали Fe и Mn в форме сидерита, а процесс гипергенного окисления сидерита протекал одинаково – как в конкреции, так и во вмещающей глине.

Силикатный и оксидный субстрат

На северо-западе Берега Слоновой Кости первичные марганцевые и марганецсодержащие минералы представлены тефроитом Mn[SiO₄], хлоритом Mn, манганкальцитом и спессартином Mn₃Al₂[SiO₄]₃. Сформированные по этому субстрату марганцевые латериты сложены главным образом нсутитом (Mn²⁺Mn_{1-x}⁴⁺)(OH)_{2x} и литиофоритом (Al, Li)Mn⁴⁺(OH)₂ с небольшой примесью пиролюзита и некоторых других гипергенных минералов марганца. При латеритном выветривании образуются генетические последовательности [64]:

(тефроит, манганкальцит) ⇒ манганит;
спессартин ⇒ бёрнессит + литиофорит;
(манганит, бёрнессит) ⇒ нсутит + криптомелан;
криптомелан ⇒ рамделлит, пиролюзит;
хлорит ⇒ тодорокит.

3. Некоторые региональные примеры

3.1. Юго-Западное Притиманье: Вашкинская площадь

На рис. 1 показаны корреляционные связи марганца в пестроцветных отложениях досреднеюрской коры выветривания (T₂-J₁ kv) на Вашкинской площади Юго-Западного Притиманья – в бассейне рек Вашки и Мезени [42]. В этой выборке объединены образования как собственно коры выветривания (30 образцов), так и тесно с ней связанных нижнетриасовых осадочных пород, относящихся к трем свитам (9 образцов). Породы отличаются сильной дисперсией щелочей (Na₂O + K₂O от менее 4 до 11,5%), содержания глинозема (каолинит, гидрослюд, аллофан) и железа; по-видимому, присутствуют и цеолиты. Содержания MnO колеблются в диапазоне от 0,01 до 0,08%, с единственной небольшой аномалией 0,14%. При содержаниях железа (FeO + Fe₂O₃) в диапазоне 2%–13% это дает значения марганцевого модуля от пониженных (0,001–0,009) до околосларковых (0,011–0,017).

При проведении корреляционного анализа из первоначальной совокупности 43 анализов были исключены четыре анализа с аномально высокой железистостью (брекчия красного песчаника) или карбонатностью (три пробы мергелей). Анализ показал (рис. 1) позитивные связи MnO с железом, фосфором и двумя петрохимическими модулями – железным (ЖМ) и фемическим (ФМ). Все эти связи однозначно указывают на оксидную форму нахождения марганца в этих образованиях КВ и продуктах ее переотложения. Между тем, корреляция марганцевого модуля совсем иные – со щелочностью общей (Na₂O + K₂O) и нормированной НКМ = (Na₂O + K₂O)/Al₂O₃. И то, и другое отражает процесс относительного накопления марганца (по сравнению с железом) в глинистых продуктах коры выветривания.

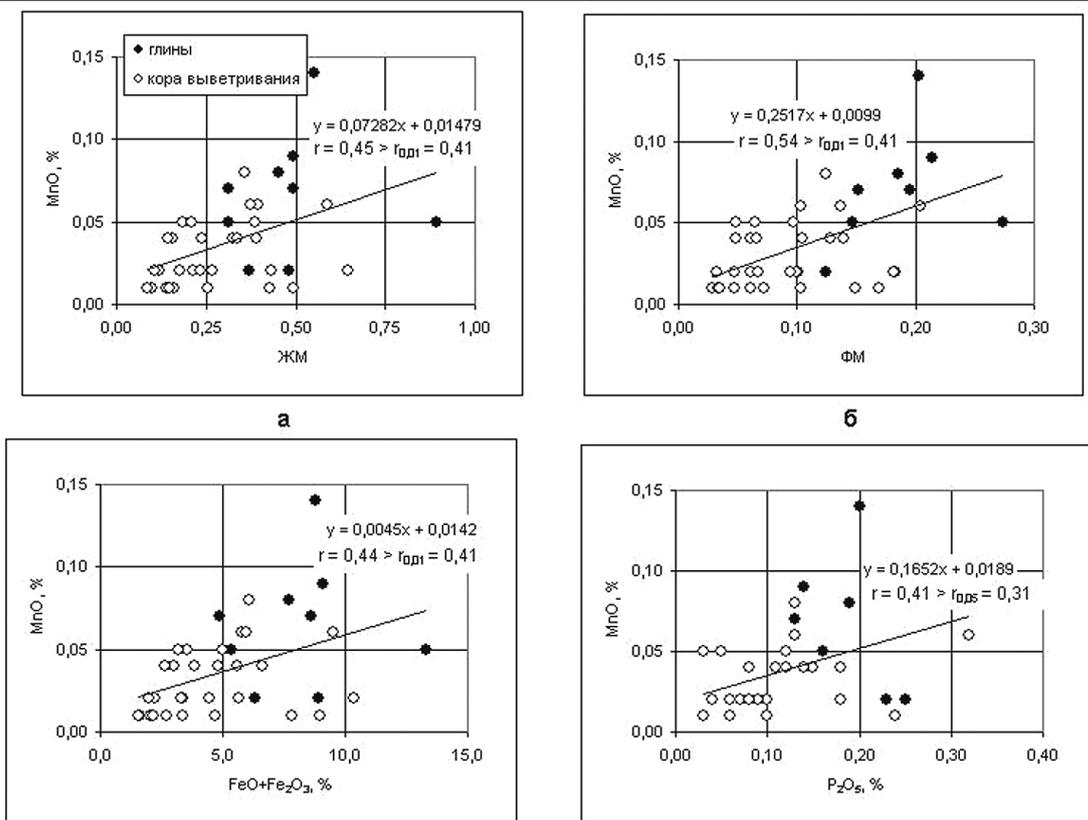


Рис. 1. Корреляционные связи марганца и марганцевого модуля в образованиях досреднеюрской коры выветривания (T_2-J_1 kv) и продуктов ее переотложения. Вашкинская площадь ЮЗ Притиманья. Построено по данным Я.Э. Юдовича и М.П. Кетрис, 2009 г. [42].

Табл. 1

Марганец в Безмошицком рудопроявлении
По данным М.А. Данилова и Я.Э. Юдовича, 1981 г. [10, с. 97]

Компоненты	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
SiO ₂	40,80	53,09	3,20	39,40	26,00	13,70	11,35	16,00	10,40	40,60	73,30
TiO ₂	0,13	0,19	0,08	0,20	0,06	0,06	0,10	0,10	0,06	0,14	0,59
Al ₂ O ₃	2,80	3,75	0,50	3,40	1,20	1,55	2,35	4,10	2,45	1,60	10,60
Fe ₂ O ₃	23,45	24,10	3,08	42,50	56,40	66,00	41,00	24,30	14,35	1,85	4,47
FeO	9,87	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,48
MnO	0,76	2,13	69,20	1,74	2,40	2,17	9,68	18,80	27,60	1,32	0,06
MgO	1,11	0,65	2,47	1,09	0,44	1,06	2,61	3,43	2,95	0,65	0,97
CaO	4,29	4,60	1,59	1,76	2,05	1,59	10,98	8,22	12,95	28,78	0,86
Na ₂ O	0,19	0,21	0,12	0,21	0,20	0,22	0,26	0,15	0,19	0,64	0,20
K ₂ O	0,44	0,53	0,11	0,65	0,11	0,13	0,44	0,94	0,44	0,40	0,79
P ₂ O ₅	0,93	3,32	1,02	1,28	1,36	1,40	4,96	1,44	1,48	17,60	0,09
BaO			0,30	0,01	0,08	0,32	0,30	0,55	0,95	0,01	
SO ₃			0,10	0,10	0,10	0,39	0,44	0,67	1,02	0,52	0,90
потери при прокаливании	14,79	7,09	13,69	7,92	9,99	11,38	16,40	20,90	23,24	7,01	5,88
Сумма	99,56	99,76	95,56	100,36	100,49	100,07	100,97	99,70	98,18	101,22	99,19

Примечания: 2,3 – охры по сидеритам, 4 – кираса, 5–7 – сильно обохренные песчанистые глины, 8 – сильно обохренный оолитовый песчаник, 9, 10 – карбонатные оолитовые песчаники, 11 – глауконитовый песчаник с фосфоритами, 12 – глина песчанистая пластичная.

3.2. Северное Притиманье: Безмошицкое рудопроявление

Изменение первичных Mn руд в коре выветривания изучалось и в небольшом рудопроявлении Безмошицкое в верхнеюрских отложениях Северного Притиманья [10]. Здесь первичные руды представлены карбонатными оолитовыми песчаниками или даже песчанистыми известняками. Песчаники состоят из рудных оолитов, зерен глауконита и кварца, погруженных в мелко-тонкокристаллический карбонатный матрикс. Оолиты сложены тремя зонами: гётитовым ядром, манганитовой мантией и Са-родохрозитовой крустификационной оболочкой; карбонатный матрикс – манганкальцитовый и отчасти Са-родохрозитовый. При выветривании первичных руд формируются окисленные руды, сложенные рыхлыми железистыми охрами и плотной манганитовой кирасой (до 0,2 м толщиной), но на всех стадиях выветривания все еще сохраняются постепенно убывающие в количестве карбонатные руды. В песчаниках, содержащих 17,6%–17,9% $MnO_{\text{общ}}$, на долю карбонатов приходится 77% всего марганца, в охрах, содержащих 1,74%–9,68% $MnO_{\text{общ}}$ – столько же (77%), а в кирасе с 69,20% $MnO_{\text{общ}}$ – всего 3 % (табл. 1)

На рис. 2 видно, что при исключении аномальной пробы кирасы (образования заведомо позднего) между Mn и карбонатностью существует значимая корреляция.

3.3. Латеритные руды Тимана

На Среднем Тимане марганцевое оруденение известно на Вежаю-Ворыквинско-Светлинской площади, где оно приурочено к прерывистой полосе

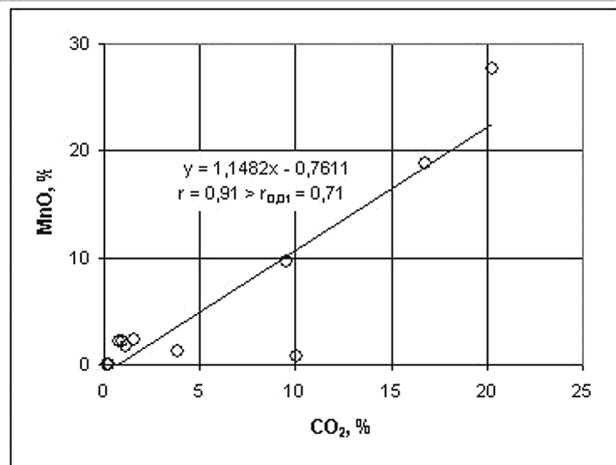


Рис. 2. Корреляция Mn с карбонатностью пород в Безмошицком рудопроявлении Северного Притиманья.

Построено по данным М.А. Данилова и Я.Э. Юдовича, 1981 г. [10, с. 97]

эрозионно-карстовых депрессий, выполненных продуктами предположительно палеогеновых кор выветривания. Это линзовидные тела мощностью от 1,5 до 8 м, залегающие на эродированной поверхности глинисто-карбонатных отложений рифа и сложенные гидрогётит-вернадит-псиломелановыми рудами. По нашим данным³, первичный субстрат для этих карстовых руд был представлен верхнерифейскими Mn доломитами. В рудах содержится до 10%–20% (реже до 34%) Mn и 20%–30% Fe. Прогнозные ресурсы, оцененные на 01.01.1998 г. в 53 млн т (категории

P₁ – 3, P₃ – 50), после проведенных в 1997–1999 гг. поисковых работ сократились до 12 млн т. [24, с. 29].

3.4. Север Урала: Парнокское месторождение

Первичные руды Парнокского месторождения – карбонатные, карбонатно-силикатные и окисно-карбонатные (железо-марганцевые). Карбонатные руды в основном родохрозитовые, с примесью манганкальцитовых и кутнагоритовых. Силикаты представлены родонитом, тефроитом, бементитом, спессартином. Маломощные прослои первичных окисно-карбонатных руд кроме карбонатов марганца содержат гаусманнит-1, фаяткнехтит и пиррохроит. При латеритном выветривании карбонатных и карбонатно-силикатных руд на глубинах от 5 до 75 м от поверхности образовались *окисленные руды*, представленные несутитом, крипомеланом, пиролюзитом и в виде примесей – гаусманнитом-2, тодорокитом, рансьейтом, манганитом, вернадитом и бёрнесситом. Окисленные железо-марганцевые руды – пиролюзит-псиломелановые, с примесью магнетита, мартита и гематита [24, с. 27–28; 47].

Заключение

Изложенные материалы позволяют сделать некоторые выводы.

1) Основным процессом в гипергенной геохимии марганца является его окисление кислородом: $Mn(II) \Rightarrow Mn(III, IV)$. В результате образуются гипергенные минералы-манганаты с общей формулой MnO_x ($1 < x < 2$).

2) Манганаты характеризуются дисперсностью; некоторые из них содержат значительное количество рентгеноаморфной фазы и являются метастабильными – с тенденциями превращения в более устойчивые кристаллические фазы. Нецелочисленное значение величины x ведет к появлению отрицательного заряда структуры манганатов, поэтому они жадно поглощают из окружающей среды катионы – Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} и др. В результате скопления манганатов могут быть рудой не только на марганец, но и на цветные металлы, что, как известно, присуще океанским ЖМК – железо-марганцевым конкрециям.

3. Величины стандартной свободной энергии Гиббса (ΔG) ряда манганатов (псиломелана, крипомелана, бёрнессита, тодорокита) различаются незначительно, а наличие в них большого количества катионов-примесей, заметно (но непредсказуемо) понижающих ΔG химических реакций их образования, обуславливает весьма сложный природный парагенезис манганатов – сосуществование в нем нескольких минеральных видов в переменных (но обычно непредсказуемых) долях.

4. Ввиду кинетических ограничений, термодинамически разрешенное формирование манганатов в абиогенной среде в нормальном диапазоне pH обычно происходит крайне медленно и с обязательным участием катализа на поверхности твердых фаз. Лишь вмешательство в процесс гетеротрофной микробиоты увеличивает скорость процесса окисления $Mn(II) \Rightarrow Mn(III, IV)$ на 4–5 порядков и поэтому приобретает определяющее значение в гипергенной геохимии марганца, в том числе и в рудогенезе. Как заключил В.С. Савенко в своей книге, «по-видимому, в природных водах зоны гипергенеза ни один абиогенный процесс не способен

³ Получены путем исследования образцов, предоставленных нам Г.Я. Казанцевой.

конкурировать с процессом микробиологического окисления растворенных форм не только марганца (II), но и железа (II), которое в нейтральной и слабощелочной среде в присутствии молекулярного кислорода очень быстро переходит в трехвалентное состояние» [25, с. 117].

Реальность биогенного процесса (в чем некоторые литологи и минералоги сомневаются до сих пор) уже надежно установлена как косвенно, так и непосредственно – лабораторными экспериментами с бактериальными культурами (чаще смешанными и симбиотическими – бактериально-грибными), в которых удалось получить практически все члены природных парагенезисов манганатов.

5. Хотя биологическая целесообразность процесса окисления Mn(II) бактериями, обычно в симбиозе с грибной микрофлорой, все еще не вполне понятна, весьма вероятно, что этот процесс (преимущественно внеклеточный) может: (а) давать электроны для метаболизма и/или (б) защищать микробные клетки от выделяемых в метаболизме токсинов (например, H_2O_2).

6. Установлены некоторые особенности и физико-химические параметры биогенного окисления марганца: зависимость от концентрации субстрата, значений pH и Eh среды, тесная связь с противоположно-направленным биогенным процессом редукции марганца (с возможным формированием $MnCO_3$).

6.1. В последние годы получены новые данные о стабильном существовании в водных растворах «промежуточной» формы Mn(III) – в комплексах с фосфатами и/или с органическими лигандами, включающих в себя некоторые ферменты и «сидерофоры» – бактериальные продукты, способные к комплексации с Fe(III).

6.2. Выяснено, что хотя увеличение Eh (т.е. рост концентрации растворенного O_2) всегда благоприятно для бактериального окисления Mn(II), наиболее интенсивно этот процесс протекает в субокислительной зоне выше границы редокс-раздела (H_2S/O_2) в стратифицированных бассейнах, то есть при очень низкой концентрации растворенного O_2 .

6.3. Среди ферментов, участвующих в бактериальном окислении марганца, выявляется исключительная роль «мультимедных» оксидаз, содержащих четыре атома меди.

7. В гипергенной геохимии марганца важнейшее значение имеет формирование кор выветривания (КВ)

двух климатических типов: кислого гумидного и щелочного аридного. В первом Mn мобилизуется и отчасти выносится, во втором – накапливается. Если, в согласии с В.Т. Фроловым [32], рассматривать подзолистые почвы умеренного климатического пояса Северного полушария как своего рода кислотные коры выветривания, то именно мобилизация из подпочвенного субстрата Mn(II) и Fe(II) определяет континентальный гипергенный рудогенез марганца, ибо Mn в форме ($Mn_{орг/водн}$) не полностью выносится в реки (и далее в океан) – значительная его часть образует вторичные концентрации в фациальном ряду Fe-Mn руд: «ортштейны – болотные руды – озерные руды». В этом грандиозном рудообразующем процессе Mn(II) задерживается на оксидно-железистом геохимическом барьере путем сорбции с последующим окислением.

8. Вместе с тем очевидно ограничение метода актуализма в отношении наблюдаемого ныне континентального гипергенного рудогенеза Mn: в условиях высокого pCO_2 , характерного для докембрия, как Mn(II), так и Fe(II) должны были выноситься из КВ без окисления – без создания вторичных рудных концентраций в ландшафтах.

9. Формирование парагенезисов Mn минералов в древних КВ сильно зависело от характера первичного субстрата: существенно карбонатного, силикатного, оксидного или смешанного. В частности, при формировании КВ по карбонатному субстрату нередко отмечается присутствие в Mn-оксидных продуктах реликтов первичных Mn карбонатов, а если субстратом были сидериты – то и формирование марганценозных сидеритов-2. Во всех случаях происходит интенсивное отделение марганца от железа, чувствительным показателем которого является резкое изменение марганцевого модуля Mn/Fe: чаще всего рост, реже (при окислении сидеритов) – убывание. Эти общие эмпирические закономерности подтверждаются и на некоторых материалах Mn руд Тимано-Уральского региона.

Благодарности. Автору приятно поблагодарить заместителя главного редактора «Биосферы» Алексея Георгиевича Голубева и заведующего кафедрой программно-обеспечения НОУ ЦПКЭ (СПб) Тимофея Александровича Ситникова за помощь в отыскании литературы в Интернете.

Литература

1. Батулин Г.Н. Геохимия железомарганцевых конкреций океана. – М.: Наука, 1986. – 328 с.
2. Батулин Г.Н., Дубинчук В.Т. Сульфидные минералы в железомарганцевых конкрециях Тихого океана // Докл. АН СССР. – 1983. – Т. 272. – С. 950–953.
3. Биогеохимия океана / Отв. ред. А.С. Монин, А.П. Лисицын. – М.: Наука, 1983. – 366 с.
4. Вернадский В.И. Геохимическая история марганца // Очерки геохимии. – 7-е (4-е русское) изд. – М.: Наука, 1983. – С. 82–100 с.
5. Гавшин В.М., Щербов Б.Л., Сухоруков Ф.В. и соавт. Закономерности распределения микроэлементов в профиле выветривания Барлакского гранитного

массива // Геохимия рудных элементов в процессах выветривания, осадконакопления и катагенеза. – Новосибирск: ИГиГ СО АН СССР, 1979. – С. 5–19.

6. Горшкова Т.И. Биохимия марганца в осадках Белого моря // Яков Владимирович Самойлов – минералог и биогеохимик. – М.: Наука, 1974. – С. 42–64.

7. Грибов Е.М. Вещественный состав марганцевых руд месторождения Тахтакарача (Зеравшанский хребет) // Металлогения осадочных и осадочно-метаморфических пород. – М.: Наука, 1973. – С. 23.

8. Григорьева Т.Н., Дубинина Г.А., Мороз Т.Н., Пальчик Н.А. Минеральный состав оксидов Mn,

- синтезированных при участии микроорганизмов // Тихоокеанская геол. – 1993. – Т. 17, № 4. – С. 59–64.
9. *Грязнов В.И., Романенко Г.Н.* Об отделении марганца от железа в коре выветривания кристаллических пород Украинского щита в мезо-кайнозойе // Литол. и полез. ископаемые. – 1963. – № 3. – С. 134–137.
10. *Данилов М.А., Юдович Я.Э.* Первая находка осадочных марганцевых руд в Северном Притиманье // Рудообразование на Тимане и Севере Урала. – Сыктывкар, 1981. – С. 94–99 (Тр. Ин-та геол. Коми фил. АН СССР. Вып. 34).
11. *Демина Л.Л.* Формы миграции тяжелых металлов в океане (на ранних стадиях океанского осадкообразования). – М.: Наука, 1982. – 119 с.
12. *Занин Ю.Н., Замирайлова А.Г., Эдер В.Г.* Карбонаты марганца в верхнеюрских отложениях Западно-Сибирского морского бассейна // Прогноз, поиски, оценка рудных и нерудных месторождений – достижения и перспективы. Науч.-практич. конф. (Москва, 20–22 мая, 2008). Тез. докл. – М.: ЦНИГРИ, 2008. – С. 79.
13. *Копейкин В.А.* Поведение марганца в процессе выветривания // Докл. АН СССР. – 1982. – Т. 263. – С. 444–447.
14. *Листова Л.П.* Физико-химические исследования условий образования окисных и карбонатных руд марганца. – М.: АН СССР, 1961. – 119 с.
15. *Лысюк Г.Н.* Биоминеральные фазы марганцевых агрегатов // Проблемы геологии и минералогии. – Сыктывкар: Геопринт, 2006. – С. 96–109.
16. *Лысюк Г.Н.* Минералогия океанических железо-марганцевых конкреций. – СПб.: Наука, 1991. – 120 с.
17. *Лысюк Г.Н.* Микро- и наноразмерные бактериальные структуры марганцевых агрегатов // Наноминералогия. Ультра- и микродисперсное состояние минерального вещества. – СПб.: Наука, 2005. – С. 480–503.
18. *Лысюк Г.Н.* Процессы биогенного марганцеобразования на дне океана // Минералогия и жизнь: происхождение биосферы и коэволюция минерального и биологического миров, биоминералогия: Матер. IV Междунар. семинара (Сыктывкар: 11–25 мая 2007). – Сыктывкар: Геопринт, 2007. – С. 113–114.
19. *Македонов А.В.* Закономерности размещения и образования железо-марганцевых конкреций в современных бассейнах и почвах // Рудные конкреции и конкреции рудоносных формаций. – Л.: ВСЕГЕИ, 1976. – С. 18–21.
20. *Македонов А.В.* Современные конкреции в осадках и почвах и закономерности их географического распространения. – М.: Наука, 1966. 284 с. (Тр. Моск. о-ва испытателей природы. Т. XIX. Отд. географический. Секц. осадоч. пород).
21. *Пахомова С.В., Розанов А.Г., Якушев Е.В.* Растворенные и взвешенные формы железа и марганца в редокс-зоне Черного моря // Океанология. – 2009. Т. 49. – С. 835–850.
22. *Пахомова С.В., Якушев Е.В.* О возможном механизме формирования верхнего минимума и нижнего максимума фосфатов на сероводородной границе Черного моря // Геология морей и океанов: Матер. 17 Междунар. науч. конф. (Школы) по морской геологии (М.: 12–16 ноября 2007 г.). Т. 3. – М.: ГЕОС, 2007. – С. 164–166.
23. *Погребной В.Т.* Марганец в корах выветривания разломных зон Украинского щита // Геология и геохимия марганца. – М.: Наука, 1982. – С. 199–205.
24. *Потконен Н.И.* Марганец России: состояние, перспективы освоения и развития минерально-сырьевой базы. – М.: ВИМС, 2001, 84 с. (Минеральное сырье. Сер. Геолого-экономическая. № 10).
25. *Савенко В.С.* Физико-химический анализ процессов образования железо-марганцевых конкреций в океане. – М.: ГЕОС, 2004. – 156 с.
26. *Самойлов Я.В., Титов А.Г.* Железо-марганцевые желваки со дна Черного, Балтийского и Баренцова морей // Тр. геол. и минерал. музея им. Петра Великого Российской АН, 1922. – Т. III (1917–1918). – Вып. 2. – С. 25–112.
27. *Соколова-Дубинина Г.А., Дерюгина З.П.* Роль микроорганизмов в образовании родохрозита в озере Пуннус-Ярви // Микробиология. – 1967. – Т. 36. – С. 535–542.
28. *Сорокин Ю.И.* О микрофлоре железо-марганцевых конкреций со дна океана // Микробиология. – 1971. – Т. 40. – С. 563–566.
29. *Страхов Н.М., Штеренберг Л.Е., Калинин В.В., Тихомирова Е.С.* Геохимия осадочного марганцеворудного процесса. – М.: Наука, 1968. – 495 с. (ГИН АН СССР. Тр. Вып. 185).
30. *Фаламин А.А., Пиневич А.В.* Биоминерализация с участием бактерий // Биокосные взаимодействия: жизнь и камень. – СПб.: СПб ун-т, 2006. – С. 98–106. (Тр. СПб о-ва естествоисп. Сер. 1. Т. 96).
31. *Филиппов В.А.* Отношение Mn/Fe в железных рудах и железисто-карбонатных породах западного склона Южного Урала // Докл. АН СССР. – 1982. – Т. 265. – С. 438–441.
32. *Фролов В.Т.* Литология. Кн. 1: Учеб. пособие. – М.: МГУ, 1992. – 336 с.
33. *Чисвел В.* Формы существования марганца в водах водохранилищ // Литол. и полез. ископаемые. – 1998. – № 5. – С. 549–554.
34. *Чухров Ф.В., Горшков А.И., Рудницкая Е.С. и соавт.* О вернадите // Изв. АН СССР. Сер. геол. – 1978. – № 6. – С. 5–19.
35. *Чухров Ф. В., Горшков А. И., Тюрюканов А. Н. и соавт.* К геохимии и минералогии марганца и железа в молодых продуктах гипергенеза // Изв. АН СССР. Сер. геол. – 1980. – № 7. – С. 5–24.
36. *Шнюков Е.Ф., Корниенко С.П., Юханов И.С.* Образование конкреций в мезозойских отложениях юга Украины (по данным изучения околоконкреционных ореолов). – Киев: Наук. думка, 1969. – 195 с.
37. *Щербов Б. Л., Страховенко В.Д.* Геохимия конкреций из донных отложений искусственного пруда // Докл. РАН. – 2004. – Т. 397. – С. 680–684.
38. *Юдович Я.Э.* Индикаторное значение отношения Mn/Fe в осадочных породах // ДАН РАН. – 2000. – Т. 375. – С. 233–234.
39. *Юдович Я.Э.* Парадоксы геохимии марганца // Вестник Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН. – 2012. – № 5(209). – С. 19–24.
40. *Юдович Я.Э.* Почему Fe-Mn-конкреции имеют ядра? // Вестник Ин-та геологии. – 2007. – № 8 (152). – С. 7–10.
41. *Юдович Я.Э., Кетрис М.П.* Геохимические индикаторы литогенеза (литологическая геохимия). – Сыктывкар: Геопринт, 2011. – 740 с.

42. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Литохимия потенциально алмазных горных пород Вашкинской площади // Геология и минеральные ресурсы европейского северо-востока России: Материалы XV Геологического съезда Республики Коми. Т. II. – Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2009. – С. 289–301.
43. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Магматическая геохимия марганца // Вестник Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН. – 2012. – № 12 (216) (в печати).
44. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Гидротермальная геохимия марганца Вестник Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН. – 2013. – № 1 (217) (в печати).
45. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Токсичные элементы-примеси в ископаемых углях. – Екатеринбург: УрО РАН, 2005. – 655 с.
46. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Элементы-примеси в черных сланцах. – Екатеринбург: УИФ Наука, 1994. – 304 с.
47. 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.
48. Янчук Э.А., Хмелевский В.А. Марганец в корках выветривания карбонатных пород юго-западной окраины Восточно-Европейской платформы // Геология и геохимия марганца. – М.: Наука, 1982. – С. 205–209.
49. Янчук Э.А., Хмелевский В.А. Минералогическо-геохимические особенности окисления кальций-марганцевых карбонатных руд (на примере Бурштынского месторождения) // Минералог. сб. Львовск. геол. об-ва. – 1981. – № 35, вып. 2. – С. 38–43.
50. Borchert H. On the ore-deposition and geochemistry of manganese // *Miner. Deposita*. – 1970. – Vol. 5. – P. 300–314.
51. Burns R.G., Burns V.M. Manganese oxide // *Marine Minerals. Reviews in Mineralogy*. – 1979. – Vol. 6. – P. 1–46.
52. Chukhrov F.V., Gorshkov A.I. On the nature of some hypergene manganese minerals // *Chem. Erde*. – 1981. – Bd. 40, № 3. – P. 207–216.
53. Chukhrov F.V., Gorshkov A.I., Rudnitskaya E.S. et al. Manganese minerals in clays: a review // *Clays Clay Miner.* – 1980. – Vol. 28. – P. 346–354.
54. Crerar D.A., Cormick R.K., Barnes H.L. Geochemistry of manganese: an overview // *Geol. Geochem. Manganese. Vol. 1.* / Eds. I.M. Varentsov, Gy. Grasselly. – Budapest, 1980. – P. 293–334.
55. Crerar D.A., Fischer A.G., Plaza C.L. Manganese in water storage waters. Metallogenium and biogenic deposition of manganese from Precambrian to recent time // *Geol. Geochem. Manganese. Proc. 2nd Int. Symp. Vol. 3.* (Sydney, 1976). – Budapest, 1980. – P. 285–303.
56. Dick G.P., Podell Sh., Johnson H.A., et al. Genomic insights into Mn(II) oxidation by the marine alphaproteobacterium *Aurantimonas* sp. strain SI85–9A1 // *Appl. Environ. Microbiol.* – 2008. – Vol. 74. – P. 2646–2658.
57. Emerson D., Moyer C.L. Microbiology of seamounts // *Oceanography*. – 2010. – Vol. 23. – P. 148–163.
58. Jones C.A., Crowe S.A., Canfield D.E. et al. Biogeochemistry of Mn oxidation in Lake Matano, Indonesia // *Geochim. Cosmochim. Acta*. – 2010. – Vol. 74, № 11, suppl. 1. – P. A478.
59. Hem J.D. Chemical Equilibria and Rates of Manganese Oxidation // *U.S. Geol. Surv. Water Supply. Pap.* 1667A. – 1963. – 63 pp.
60. Krumbein W.E. Manganese-oxidizing fungi and bacteria // *Naturwissensch.* – 1971. – Jg. 58, Hf. 1. – S. 56–57.
61. Kukul Z. Anoxic microenvironment – main factor in the formation of manganese aggregates // *Source, Transp. and Deposit. Metals: Proc. 25 Years SGA Anniv. Meet. (Nancy, 30 Aug.–3 Sept., 1991).* – Rotterdam; Brookfield (Vt), 1991.
62. Mandernack K.W., Fogel M.L., Tebo B.M., Post J. Mineralogical and oxygen isotope analyses of manganese oxides precipitated by spores of a marine bacterium // *Ann. Rept. Dir. Geophys. Lab. Carnegie Inst.*, 1988–1989. – Washington, D.C., 1989. – P. 130–137.
63. Miser H.D. Manganese carbonate in the Batesville district, Arkansas // *U. S. Geol. Surv. Bull.* – 1941. – № 921A. – P. 1–94.
64. Nahon D., Beauvais A., Trescases J.-J. Manganese concentration through chemical weathering of metamorphic rocks under lateritic conditions // *Chem. Weathering. Proc. NATO Adv. Res. Workshop. Rodez, 2–6 July, 1984.* – P. 277–291.
65. Samojloff J. Paläophysiologie (Paläobiochemie) und ihre geologische Bedeutung // *Z. Deutsch. Geol. Ges.* – 1922. – Bd. 74. Monatsber., Nr. 8–12. – S. 227–244. (Vortrag gehalten auf der Hauptversammlung in Breslau am 30. Juli 1922).
66. Schweisfurth K., Jung W., Gundlach H. Manganese-oxidizing-microorganisms and their importance for the genesis of manganese ore deposits // *Geology and Geochemistry of Manganese*. – Vol. 3. – Budapest, 1981. – P. 279–283. (Proc. Int. Symp.: Sydney, Australia, 1976).
67. Sujith P.P., Bharathi P.A.L. Chapter 3. Manganese Oxidation by Bacteria: Biogeochemical Aspects // *Molecular biomineralization* / W.E.G. Müller, ed. – Berlin; Heidelberg: Springer, 2011. P. 49–76. (Progress in Molecular and Submolecular Biology. Vol. 52).
68. Tebo B.M., Geszvain K., Lee S.-W. Chapter 13. The molecular geomicrobiology of bacterial manganese (II) oxidation // *Geomicrobiology: Molecular and Environmental Perspective* / (L.L. Burton, M. Mandl, A. Loy, eds.). – New York: Springer, 2010. P. 285–308.
69. Tebo B.M., Ghiorse W.C., van Waasbergen L.G. et al. Bacterial-mediated mineral formation: insight into manganese (II) oxidation from molecular genetic and biochemical studies // *Geomicrobiology: Interaction Between Microbes and Minerals* / J.F. Banfield, K.H. Nealson, eds. – Washington, D.C.: Min. Soc. Amer., 1997. – P. 225–266. (Reviews in Mineralogy. Vol. 35).
70. Tebo B.M., Nealson K.H., Emerson S., Jacobs L. Microbial mediation of Mn(II) and Co(II) precipitation at the O₂/H₂S interfaces in two anoxic fjords // *Limnol. Oceanogr.* – 1984. – Vol. 29. – P. 1247–1258.
71. Varentsov I.M. On the leaching of manganese in the course of interaction of basic volcanic materials with sea water // *Proc. IMA–IAGOD Meet. Tokyo – Kyoto, 1970. IAGOD Vol. Spec. Issue № 3. Int. Assoc. Genesis Ore Depositss.* – Tokyo, 1971. P. 466–473.
72. Yakushev E., Pakhomova S., Sørensen K., Skei J. Importance of the different manganese species in the formation of water column redox zones: Observations and modeling // *Marine Chem.* – 2009. – Vol. 117, № 1–4. – P. 59–70.