

УДК 550.428

ГЕОХИМИЯ РЕДКИХ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В МАРГАНЦЕНОСНЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ПОЛЯРНОГО УРАЛА И ПАЙ-ХОЯ

© 2020 г. А. И. Брусницын^{а, *}, И. Г. Жуков^{б, с, **}, Е. Ф. Летникова^{д, ***}

^аСанкт-Петербургский государственный университет,
Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

^бИнститут минералогии Южно-Уральского федерального научного центра
минералогии и геоэкологии УрО РАН, Миасс Челябинской области, 456304 Россия

^сФилиал в г. Миассе Южно-Уральского государственного университета,
ул. 8 Июля, 10а, Миасс Челябинской области, 456304 Россия

^дИнститут геологии и минералогии СО РАН,
проспект акад. Коптюга, 3, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: brusspb@yandex.ru

**e-mail: igorzhuikov2009@yandex.ru

***e-mail: efletnik@igm.nsk.ru

Поступила в редакцию 31.10.2018 г.

После доработки 22.11.2018 г.

Принята к публикации 22.07.2019 г.

Приводятся данные о содержании редких и редкоземельных элементов в слабометаморфизованных марганценосных отложениях, приуроченных к девонским осадочным толщам Полярного Урала и Пай-Хоя. Показано, что Sc, V, Rb, Zr, Nb, Hf, Th и U относятся к литогенным элементам, поставляемым в металлонесные осадки в составе обломочного материала. Избыточные относительно фонового обломочного материала концентрации установлены для Li, Be, Cr, Co, Ni, Zn, Ge, As, Mo, Sb, W и Pb. Источниками этих элементов могли служить: специфический по составу обломочный или хемогенный материал (например, железистый), морская вода (гидрогенная сорбция элементов), биогенное вещество (карбонатное, кремнистое, фосфатное, углеродистое), диагенетические поровые воды и гидротермальные растворы. По содержанию редкоземельных элементов изученные породы сопоставимы с современными железо-марганцевыми скоплениями диагенетического происхождения.

Ключевые слова: марганцевые породы, геохимия рудоносных отложений.

DOI: 10.31857/S0024497X20010024

Характерной особенностью слабометаморфизованных осадочных толщ Полярного Урала и Пай-Хоя является присутствие в них стратиформных залежей марганцевых и железо-марганцевых пород [Микляев, 1991; Силаев, 1994, 2008; Юдович и др., 1997, 1998; Костюк и др., 2000; Брехунцов и др., 2004; Юшкин и др., 2007; Старикова, Завилейский, 2010; Старикова, 2011, 2014; Старикова, Кулешов, 2016; Брусницын и др., 2017, 2019]. Для объяснения их генезиса предложено две альтернативные модели: гидротермально-осадочная [Старикова, 2014] и седиментогенно-диагенетическая [Брусницын и др., 2017, 2019]. Согласно первой, марганец и некоторые другие элементы привносились в придонную часть морского бассейна низкотемпературными гидротермальными растворами, мобилизованными из осадочных толщ в периоды тектоно-магматической активизации региона. Вторая модель пред-

полагает, что марганценосные отложения сформировались за счет диффузионного выноса элементов из приповерхностного слоя неконсолидированного осадка, а поступления вещества из каких-либо глубинных источников не происходило. Обе модели базируются на геологических, петрографических данных и результатах изучения распределения в породах главных петрогенных элементов (Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K и P). Геохимия же микроэлементов в марганценосных отложениях Полярного Урала и Пай-Хоя, за редким исключением [Юдович и др., 1984; Брусницын, 2013, 2015], специально не изучалась. Наши работы были направлены на восполнение этого пробела. Исследования выполнены на материале типичных для региона и хорошо изученных в геологическом и минералогическом отношении рудопроявлений Собской и Каро-Силоваяхинской площадей. Цель исследований

заклучалась в том, чтобы, опираясь на геохимические данные, определить, к какому генетическому типу относятся изученные марганценовые отложения.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ПОЗИЦИЯ РУДОПРОЯВЛЕНИЙ

Собская марганценовая площадь находится на Полярном Урале в верхнем течении р. Собь, между гипербазитовым массивом Рай-Из и железнодорожной веткой Сейда–Лабытнанги (рис. 1). Площадь имеет размеры примерно 5×12 км. Марганцевые породы здесь были обнаружены в 1960 г., изучались в 1970–1980 и 2003–2004 гг. (см. обзор в работе [Брусницын и др., 2017]). Каро-Силоваяхинская площадь расположена в юго-западной части Пай-Хоя вблизи слияния рек Кара и Силоваяха. Марганцевые породы в этом районе были найдены еще в начале XX века, но их активное исследование выполнено значительно позже, в 1970–1990 и 2006–2014 гг. (см. обзор [Старикова, 2014]). В настоящее время Каро-Силоваяхинская площадь объединяет более десяти участков развития стратиформного марганцевого оруденения, выявленных на территории протяженностью более 80 км при ширине примерно 30 км. Наиболее крупные и полно изученные рудопроявления здесь Нижнесиловское-1 и -2, Карское-1 и -2, Хейяхинское, Сибирчатаяхинское и Путьюское.

На обеих площадях рудопроявления марганца имеют однотипное геологическое строение (табл. 1). Все они расположены в пределах западного сектора Уральской складчатой области. По современным представлениям эта структура сложена главным образом осадочными толщами палеозоя, сформировавшимися в обстановке пассивной континентальной окраины. В регионе выделяются две структурно-формационные зоны – западная, Елецкая, образована преимущественно карбонатными осадками мелководного шельфа; восточная, Лемвинская, – карбонатно-глинисто-кремнистыми отложениями глубоководного шельфа и континентального склона [Пучков, 1979; Геология ..., 2011]. Рудопроявления марганца связаны с лемвинскими фациями.

Все рудопроявления локализованы в отложениях узкого возрастного интервала – позднего девона–раннего карбона. На Собской площади вмещающими являются породы няньворгинской свиты (D_3fm-C_1t), преимущественно кремнистые, углеродистые кремнистые и глинисто-кремнистые, глинистые и известковистые сланцы. Марганценовые породы слагают линзовидные и пластообразные тела толщиной от 0.2 до 1.5 м и от 10 до 30 м по простиранию. На Каро-Силоваяхинской площади подавляющее большинство рудопроявлений приурочено к границе

громашорской (D_3fr-fm) и силоваяхинской (D_3fm-C_1t) свит – к, так называемой, “фаменской марганценовой формации” [Старикова, 2014]. Ее основанием служит регионально выдержанный (маркирующий) горизонт красных яшм с тонкими (5–50 см мощностью) прослоями кремнистых известняков, а выше залегает пачка ритмично переслаивающихся кремнистых известняков и карбонатно-кремнистых сланцев и кремнистых пелитолитов. Мощность марганценовой формации составляет 20–50 м. Марганцевая минерализация в этих отложениях прослеживается в виде пластов и линз толщиной от 0.2 до 3 м. Наиболее крупные тела наблюдаются в верхней части горизонта яшм и в непосредственно перекрывающих яшмы отложениях.

Вне фаменской марганценовой формации в девонских отложениях Пай-Хоя известно лишь одно рудопроявление – Надэяхинское [Брусницын и др., 2019]. Оно локализовано в отложениях нижней части громашорской свиты, датируемых франским ярусом верхнего девона. Марганцевые породы залегают здесь в углеродистых кремнистых и глинисто-карбонатно-кремнистых сланцах, где слагают уплощенно-линзовидное тело длиной 200 м по простиранию и мощностью до 0.8 м.

Таким образом, изученные рудопроявления объединяет принадлежность к единой геологической структуре, близкий возраст, сходный состав вмещающих отложений, среди которых резко преобладают кремнистые породы, в том числе и их углеродистые разновидности.

МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ МАРГАНЦЕВЫХ ПОРОД

Минералогии, особенностям структур и текстур марганцевых пород были посвящены специальные исследования [Старикова, 2014; Брусницын и др., 2016, 2017, 2019; Brusnitsyn et al., 2017]. Главные результаты этих работ сводятся к следующему.

Марганцевые породы характеризуются микро-мелкозернистым строением и типичными для осадочных образований слоистыми и линзовидно-полосчатыми текстурами. Вместе с тем, структуры и минеральный состав марганцевых пород несут явные признаки постседиментационных преобразований, протекавших в восстановительной обстановке. *PT*-параметры регионального метаморфизма осадочных толщ на обеих площадях не превышают уровня зеленосланцевой фации. В этих условиях главными носителями марганца в метаосадках являются разнообразные карбонаты и силикаты.

Всего в марганцевых породах Полярного Урала и Пай-Хоя диагностировано более 50 минера-

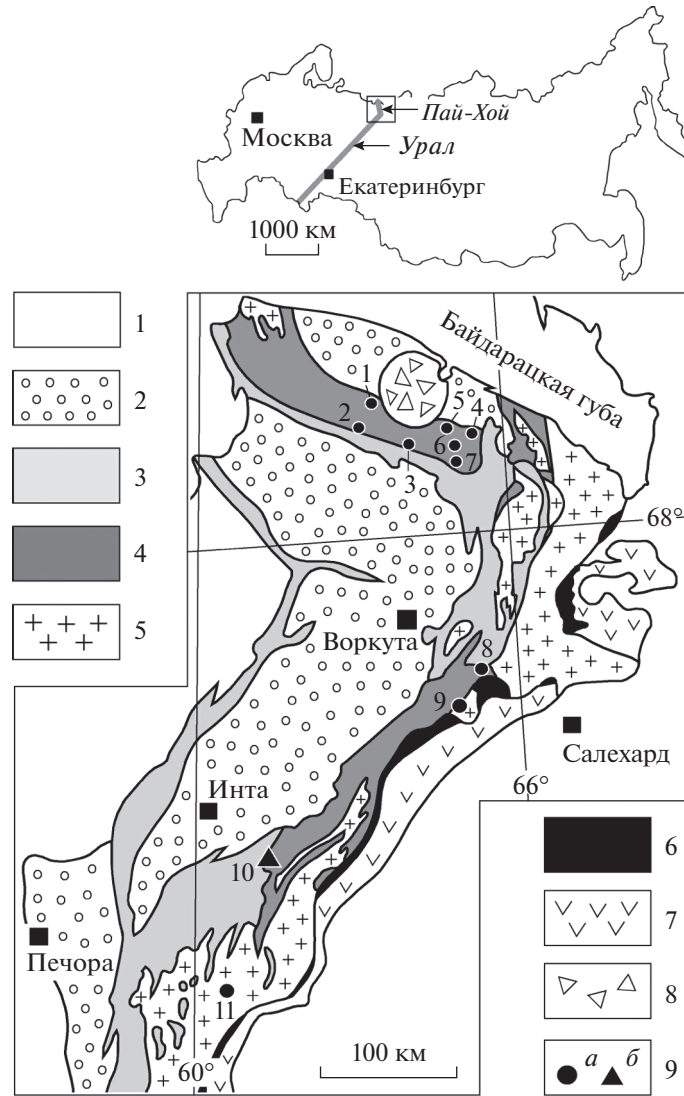


Рис. 1. Схема размещения главных рудопроявлений и месторождений марганца на севере Урала и Пай-Хое. Геологическая основа составлена по материалам О.А. Кондияйна и Н.А. Румянцевой [Геология ..., 2011], с изменениями и дополнениями.

1–7 – структурно-формационные (палеогеодинамические) зоны: 1 – чехол Восточно-Европейской платформы и Западно-Сибирской плиты (карбонатные, песчано-глинистые и др. формации), 2 – Предуральский краевой прогиб (молассовая и флишевая формации), 3, 4 – Западно-Уральская мегазона (осадочные формации пассивной континентальной окраины): 3 – Елецкая зона (карбонатные формации шельфа), 4 – Лемвинская зона (глинисто-кремнистые формации континентального склона), 5 – Центрально-Уральская мегазона (основание складчатой системы: метаморфогенные формации), 6 – Главный Уральский глубинный разлом (офиолитовая формация), 7 – Тагило-Магнитогорская мегазона (вулканогенные формации активной континентальной окраины); 8 – коптогенные комплексы Карской астроблемы; 9 – рудопроявления (а) и месторождение (б) марганца (1–9 – рудопроявления Каро-Силоваяхинской площади: 1 – Путьское, 2 – Хэяхинское, 3 – Сибирчатаяхинское, 4 – Карское-1, 5 – Карское-2, 6 – Надэйяхинское и Надэйяхинское-2, 7 – Нижнесиловское и Силоваяхинское, 8 – рудопроявления Собской площади, 9 – Верхнетышорское; 10 – Парнокское, 11 – Вэраю).

лов. Однако пороодообразующими являются только шестнадцать: кварц, гематит, родохрозит, сидерит, кальцит, кутнагорит, доломит, тефроит, сонолит, спессартин, родонит, пироксмангит, фриделит, клинохлор, шамозит и стильпномелан. По соотношению преобладающих минеральных

фаз, изученные породы подразделяются на три группы, в которых марганец содержится преимущественно в составе: I) Fe–Mn карбонатов (карбонат-хлорит-кварцевые, родохрозитовые (“сидерородохрозитовые”) и кварц-карбонатные породы); II) кутнагорита; III) родохрозита и

Таблица 1. Геологические характеристики рудопроявлений марганца на Полярном Урале и Пай-Хое

Характеристика	Рудоносные площади		
	Собская, Полярный Урал	Каро-Силовояхинская, Пай-Хой	
		Фаменская марганценосная формация*	Надэяхинское рудопроявление
Геодинамическая позиция	Западно-Уральская структурно-формационная мегазона: осадочные формации пассивной континентальной окраины		
Фациальная обстановка	Лемвинская структурно-формационная зона: карбонатно-глинисто-кремнистые отложениями глубоководного шельфа и континентального склона		
Возраст	D ₃ fm–C ₁ t	D ₃ fm–C ₁ t	D ₃ fr
Вмещающие породы	Няньворгинская свита: углеродистые кремнистые, глинисто- кремнистые, глинистые и известковистые сланцы	Громашорская и силовояхин- ская свиты: яшмы, кремнистые известняки, карбонатно- кремнистые сланцы (в том числе углеродистые), кремнистые пелитолиты	Громашорская свита: углеродистые кремнистые и глинисто-карбонатно- кремнистые сланцы
Морфология залежей	Серии линзовидных и пластообразных тел длиной до первых десятков метров, мощностью 0.2–1.5 м	Серий пластов и линз длиной десятки метров, мощностью 0.2–3.0 м	Уплощенно-линзовидная залежь длиной около 200 м, мощностью 0.4–0.8 м
Текстуры руд	Тонкослоистые, полосчатые, линзовидно- слоистые	Тонкая волнисто-слоистая, тонкослоистые, массивные, линзовидно-полосчатые	Слоистые, линзовидно- полосчатые, текстуры будинажа
Минеральный состав марганцевых пород (главные минералы)	I) <i>Карбонат-хлорит-квар- цевые породы</i> ** ¹ : кварц, <u>родохрозит</u> , <u>сидерит</u> , кутнагорит, кальцит, шамозит, клинохлор, стильпноме- лан, пирит и др.; III) Кварц-родохрозит- силикатные породы: IIIa) Кварц, <u>родохрозит</u> , <u>спессаргин</u> , гематит, шамозит, IIIб) Кварц, <u>родохрозит</u> , <u>спессаргин</u> , <u>пироксман- гит</u> , <u>тефроит</u> , фриделит, клинохлор	I) Родохрозитовые (“сидероро- дохрозитовые”) породы** ¹ : кварц, <u>родохрозит</u> , доломит, калиевый полевой шпат, пирит; II) <i>Кутнагоритовые породы</i> ** ² : кварц, <u>кутнагорит</u> , родохрозит, кальцит, доломит, клинохлор, стильпномелан; III) Родонит-родохрозитовые породы ³ : кварц, <u>родохрозит</u> , <u>родонит</u> , <u>пироксмангит</u> , <u>тефроит</u> , сонолит, фриделит, стильпномелан и др.	I) <i>Кварц-карбонатные породы</i> ** ¹ : кварц, <u>родохро- зит</u> , <u>сидерит</u> , кальцит, доломит, <u>кутнагорит</u> , Al–Mg слюды (иллит, алюминоселадонит), шамозит, стильпномелан и др.; III) <i>Кварц-родохрозит- силикатные породы</i> : кварц, <u>родохрозит</u> , <u>тефроит</u> , <u>сонолит</u> , <u>пироксмангит</u> , фриделит, клинохлор и др.

Примечание. * – данные заимствованы из работы Е.В. Стариковой [2014]; ** – звездочками выделены преобладающие на площади разновидности марганцевых пород; курсивом – породы, изученные в рамках данного исследования; подчеркнуты – главные минералы – главные носители марганца в данных породах. Римскими цифрами обозначены минералогические группы марганцевых пород, содержащие марганец преимущественно в составе: I) Fe–Mn карбонатов, II) кутнагорита и III) родохрозита и силикатов (родонита, пироксмангита, тефроита, сонолита, спессаргина, фриделита и других). Надстрочными цифрами отмечены породы, установленные в рудопроявлениях: ¹ – Карское-1 и Карское-2, Нижнесиловское-2, ² – Нижнесиловское-1, Нижнесиловское-2, Хейяхинское, Сибирчатаяхинское, Путьское, ³ – Силовояхинское.

силикатов Mn – родонита, пироксмангита, тефроита, сонолита, спессартина, фриделита и др. (кварц-родохрозит-силикатные и родонит-родохрозитовые породы). Минеральный состав марганцевых пород обусловлен неравномерным распределением в исходных отложениях Si, Al, Fe, Mn, Ca, Mg и органического вещества, соотношения между которыми могли изменяться даже в пределах единого пласта. Вместе с тем, судя по петрографическим признакам, постседиментационные процессы не сопровождались интенсивным перераспределением вещества в пределах осадочных пачек. Локальная миграция элементов происходила лишь в пределах отдельных слоев породы. Химический состав метаморфизованных марганценосных отложений, в основном, был унаследован от состава исходных металлоносных осадков.

ГЕОХИМИЯ МАРГАНЦЕНОСНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

Нами изучен химический состав марганцевых пород всех трех отмеченных выше минералогических групп. Материалом для работ послужили: карбонат-хлорит-кварцевые породы Собской площади, кутнагоритовые породы рудопроявления фаменской марганценосной формации Каро-Силоваяхинской площади, кварц-карбонатные и кварц-родохрозит-силикатные породы Надэяхинского рудопроявления. Особое внимание к Надэяхинскому рудопроявлению обусловлено его необычной для региона стратиграфической позицией, вероятно связанной с особенностями генезиса, а также возможностью изучения металлоносных отложений, в составе которых широко развиты силикаты марганца.

Для изученных пород типична высокая дисперсия величин содержания главных и редких элементов, а разброс концентраций аппроксимируется разными законами распределения (нормальным и логнормальным). По этой причине “типичную” концентрацию каждого элемента наиболее адекватно отражает не среднее арифметическое значение (x), а величина медианы (Me). Именно этот параметр использовался нами при рассмотрении каждого из элементов.

Средние химические составы марганцевых пород Собской и Каро-Силоваяхинской площадей представлены в табл. 2–4, усредненные данные для всех объектов сведены в табл. 5.

Главные элементы

Особенности содержания в марганцевых породах главных элементов (Si, Ti, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, P) были детально рассмотрены в предыдущих работах [Старикова, 2014; Брусницын и др., 2017, 2019]. Поэтому здесь отметим наиболее важные моменты.

В химическом составе марганцевых пород преобладают кремний, железо, марганец, кальций, углекислота и вода (п.п.п.): сумма оксидов $SiO_2 + Fe_2O_3^{общ} + MnO^{общ} + CaO +$ п.п.п. составляет около 90 мас. %. Содержание алюминия в среднем варьирует от 1 до 3 мас. % Al_2O_3 . Средние концентрации оксидов других петрогенных элементов, как правило, не превышают первых десятых долей процента. Общее содержание железа и марганца чаще всего изменяется в интервале от 22 до 57 мас. % $Fe_2O_3^{общ} + MnO^{общ}$. Отношение Mn/Fe варьирует в широком диапазоне от 0.2 до 55, чаще преобладают значения $Mn/Fe > 1$. По соотношению индикаторных элементов (Al, Ti, Fe и Mn) марганценосные отложения Полярного Урала и Пай-Хоя сопоставимы с современными металлоносными и рудоносными осадками. Средние величины Si/Al в изученных породах, как минимум, в несколько раз превышают аналогичный показатель для “нормальных” осадков ($Si/Al \leq 1 : 3$). Повышенное содержание кремния, как в марганцевых отложениях, так и во вмещающих породах, характерно для всего региона и является одним из признаков накопления исходных осадков в глубоководных обстановках.

Редкие элементы

Для изученных пород характерны высокие концентрации As, Mo, Sb и W, в 2–15 раз превышающие средние значения, установленные для верхней части континентальной земной коры (Upper Crust (UC), по [Li, Schoonmaker, 2003]). Исключением являются кварц-карбонатные породы Надэяхинского рудопроявления, в которых средние содержания вольфрама ниже, чем в земной коре. Повышенные концентрации других элементов выражены не столь явно и не повсеместно. Так, в марганцевых породах Собской площади концентрации Co, Ni и Ge, немного превышают стандарт (UC); в кутнагоритовых породах Каро-Силоваяхинской площади – подобное превышение характерно для Co, Ni, Cu, Zn, Y, Ba и Pb, а в кварц-карбонатных породах Надэяхинского рудопроявления – для Cu и Ge.

Таблица 2. Среднее содержание (мас. %) главных элементов в марганцевых породах из рудопроявлений Полярного Урала и Пай-Хоя

Компонент	Рудопроявления									
	Собской площади					Каро-Силоваяхинской площади				
	Карбонат-хлорит-кварцевые породы ($n = 18$)					Кутнагоритовые породы ($n = 14$)				
	Me	x	σ	$[C_i]_n$	$[C_i/C_{Al}]_n$	Me	x	σ	$[C_i]_n$	$[C_i/C_{Al}]_n$
SiO ₂	52.57	47.89	22.83	0.74	2.82	15.30	18.79	12.32	0.24	5.49
TiO ₂	0.13	0.18	0.19	0.33	1.27	0.05	0.06	0.03	0.09	2.09
Al ₂ O ₃	2.90	3.41	3.56	0.26	1.00	1.23	1.61	0.77	0.04	1.00
Fe ₂ O ₃ ^{общ}	5.80	9.56	9.58	1.51	5.76	3.64	4.65	2.62	0.61	14.08
MnO	16.75	21.56	17.07	203.38	776.80	21.40	23.09	6.99	215.45	4961.79
MgO	1.32	1.38	1.05	0.49	1.86	2.38	2.40	0.91	0.87	20.08
CaO	0.74	1.87	2.52	0.30	1.16	22.40	23.22	5.05	5.08	116.90
Na ₂ O	0.14	0.33	0.67	0.04	0.15	<0.05	0.12	0.09	0.02	0.36
K ₂ O	0.19	0.84	2.39	0.05	0.21	0.44	0.49	0.35	0.14	3.33
P ₂ O ₅	0.05	0.10	0.15	0.33	1.25	0.26	0.29	0.16	1.74	40.17
П.п.п.	11.75	12.78	8.20			26.18	25.73	4.14		
Компонент	Рудопроявление									
	Каро-Силоваяхинская площадь, Надэяхинское-1									
	Кварц-карбонатные породы ($n = 12$)					Кварц-родохрозит-силикатные породы ($n = 7$)				
	Me	x	σ	$[C_i]_n$	$[C_i/C_{Al}]_n$	Me	x	σ	$[C_i]_n$	$[C_i/C_{Al}]_n$
SiO ₂	33.01	38.03	20.98	0.51	4.39	20.87	23.21	7.94	0.33	4.46
TiO ₂	0.07	0.07	0.03	0.12	1.04	0.05	0.05	0.02	0.09	1.25
Al ₂ O ₃	1.71	1.82	0.74	0.12	1.00	1.07	1.05	0.41	0.07	1.00
Fe ₂ O ₃ ^{общ}	13.49	13.30	5.84	2.26	19.48	1.58	1.93	0.96	0.27	3.66
MnO	17.72	17.27	7.71	178.44	1535.38	55.76	54.27	6.21	561.17	7708.69
MgO	4.27	4.59	2.68	2.02	17.42	4.93	4.83	1.48	2.33	32.00
CaO	11.59	12.32	6.59	2.63	22.59	3.84	4.13	2.76	0.87	11.95
Na ₂ O	<0.05	<0.05				<0.05	<0.05			
K ₂ O	0.26	0.31	0.18	0.09	0.74	0.15	0.20	0.22	0.05	0.64
P ₂ O ₅	0.05	0.05	0.04	0.23	2.00	0.03	0.04	0.01	0.12	1.60
П.п.п.	13.05	12.23	4.55			10.67	10.31	3.53		

Примечание. Анализы выполнены в центральной химической лаборатории ВСЕГЕИ рентгеноспектральным флуоресцентным методом на спектрометре ARL-9800 (Швейцария). Статистические характеристики: Me – медиана, x – среднее арифметическое, σ – стандартное отклонение, n – число анализов. $[C_i]_n$ – нормированные концентрации элементов: $[C_i]_n = Me_{образец} / C_i^{Upper crust}$, а $[C_i/C_{Al}]_n$ – нормированные на алюминий концентрации элементов: $[C_i/C_{Al}]_n = [Me/Me_{Al}]_{образец} / [C_i/C_{Al}]^{Upper crust}$, где C_i и C_{Al} – средние концентрации элементов и алюминия в верхней части континентальной земной коры (Upper Crust) по [Li, Schoonmaker, 2003], Me и Me_{Al} – медианы концентраций элементов (а не оксидов) и алюминия в марганцевых породах Полярного Урала и Пай-Хоя.

Таблица 3. Среднее содержание (г/т) редких элементов в марганцевых породах из рудопроявлений Полярного Урала и Пай-Хоя

Элементы	Рудопроявления									
	Собской площади					Каро-Силоваяхинской площади				
	Карбонат-хлорит-кварцевые породы ($n = 14$)					Кутнагоритовые породы ($n = 14$)				
	Me	x	σ	$[C_i]_n$	$[C_i/C_{Al}]_n$	Me	x	σ	$[C_i]_n$	$[C_i/C_{Al}]_n$
Li	15.00	15.87	14.47	0.65	2.49	6.56	6.08	2.61	0.29	3.28
Be	0.44	0.51	0.31	0.14	0.53	1.28	1.23	0.33	0.40	4.61
Sc	3.24	3.18	2.39	0.23	0.88	1.31	1.17	0.46	0.09	1.08
V	32.25	39.13	37.17	0.23	0.88	32.89	36.84	16.04	0.23	2.71
Cr	19.60	20.61	12.59	0.28	1.08	27.59	31.04	17.31	0.40	4.60
Co	24.05	27.15	18.87	1.41	5.40	59.26	123.54	128.72	3.49	40.14
Ni	72.80	74.65	30.37	1.32	5.06	108.35	112.27	65.28	1.97	22.68
Cu	10.85	31.34	42.43	0.28	1.06	70.08	99.67	99.03	1.80	20.69
Zn	33.85	46.24	42.19	0.51	1.93	144.78	244.83	275.54	2.16	24.88
Ge	2.02	2.44	1.93	1.34	5.12	0.53	0.66	0.30	0.35	4.07
As	36.70	34.49	23.93	22.94	87.61	37.26	34.95	22.59	23.29	268.15
Rb	1.19	4.46	10.95	0.01	0.04	10.31	12.79	13.61	0.09	1.08
Sr	63.55	118.44	156.78	0.18	0.69	246.40	282.44	118.23	0.70	8.11
Y	5.30	8.73	10.09	0.24	0.92	30.57	31.13	12.49	1.39	16.00
Zr	17.30	14.25	9.65	0.10	0.39	13.82	21.56	19.64	0.08	0.94
Nb	1.00	1.61	9.05	0.07	0.25	1.32	1.59	1.29	0.09	1.01
Mo	1.84	3.71	4.65	1.15	4.39	1.95	2.89	2.18	1.22	14.03
Sn	1.11	1.08	0.39	0.34	1.28	2.82	2.76	1.46	0.85	9.84
Sb	0.34	1.09	2.43	1.70	6.49	0.34	1.30	1.76	1.70	19.58
Cs	0.23	2.60	7.31	0.06	0.24	0.25	1.41	2.96	0.07	0.78
Ba	88.70	213.34	410.91	0.16	0.59	654.77	835.76	469.55	1.15	13.23
Hf	0.54	0.46	0.35	0.14	0.52	0.38	0.60	0.51	0.10	1.09
Ta	0.02	0.06	0.06	0.01	0.05	0.48	0.67	0.70	0.32	3.68
W	2.85	3.70	3.92	2.19	8.37					
Pb	7.04	8.82	7.05	0.41	1.58	21.02	58.44	77.01	1.24	14.24
Th	1.88	1.86	1.59	0.17	0.65	0.76	0.90	0.57	0.07	0.80
U	0.47	1.01	1.27	0.17	0.64	0.54	0.62	0.27	0.19	2.22

Таблица 3. Окончание

Элемент	Рудопроявление									
	Надэяхинское-1									
	Кварц-карбонатные породы ($n = 10$)					Кварц-родохрозит-силикатные породы ($n = 5$)				
	Me	x	σ	$[C_i]_n$	$[C_i/C_{Al}]_n$	Me	x	σ	$[C_i]_n$	$[C_i/C_{Al}]_n$
Li	4.80	5.15	3.14	0.21	1.80	18.00	14.65	10.88	0.78	10.75
Be	0.38	0.40	0.25	0.12	1.02	0.42	0.41	0.07	0.13	1.80
Sc	1.18	1.20	0.67	0.08	0.73	0.57	0.60	0.27	0.04	0.56
V	15.75	16.56	7.46	0.11	0.97	13.70	14.88	2.98	0.10	1.34
Cr	33.70	39.87	29.33	0.49	4.20	9.06	9.95	2.69	0.13	1.80
Co	9.84	13.56	12.20	0.58	4.98	12.30	12.32	4.44	0.72	9.94
Ni	19.25	18.21	7.64	0.35	3.01	37.20	38.20	5.33	0.68	9.29
Cu	69.10	72.18	41.81	1.77	15.25	10.80	16.22	13.56	0.28	3.80
Zn	15.65	197.79	577.08	0.23	2.01	35.60	43.66	25.19	0.53	7.30
Ge	1.67	1.99	1.01	1.11	9.58	0.31	0.31	0.16	0.21	2.84
As	9.71	44.93	92.81	6.07	52.22	7.22	14.01	15.99	4.51	61.99
Rb	4.13	5.53	5.33	0.04	0.32	3.52	6.61	8.74	0.03	0.44
Sr	83.90	101.52	62.53	0.24	2.06	18.00	26.48	18.09	0.05	0.71
Y	4.86	4.75	2.34	0.22	1.90	2.07	1.86	0.50	0.09	1.29
Zr	6.13	6.03	3.36	0.04	0.31	1.58	2.79	1.80	0.01	0.13
Nb	0.62	0.62	0.40	0.04	0.36	0.29	0.45	0.35	0.02	0.27
Mo	4.94	5.62	3.84	3.09	26.57	5.63	5.39	1.09	3.52	48.34
Sn	0.15	39.32	123.57	0.05	0.39	0.87	2.68	4.63	0.26	3.62
Sb	0.63	4.13	10.62	3.15	27.10	4.60	4.32	2.06	23.00	315.95
Cs	0.50	2.38	3.90	0.14	1.16	0.71	1.32	1.80	0.19	2.64
Ba	66.50	138.51	140.98	0.12	1.00	41.00	36.96	17.09	0.07	0.99
Hf	0.15	0.14	0.07	0.04	0.32	0.06	0.08	0.04	0.02	0.21
Ta	0.03	0.03	0.02	0.02	0.17	0.02	0.02	0.01	0.01	0.18
W	0.82	2.31	2.77	0.63	5.43	6.68	6.12	1.34	5.14	70.59
Pb	6.40	216.08	644.24	0.38	3.24	4.73	4.81	2.89	0.28	3.82
Th	0.47	0.43	0.20	0.04	0.37	0.22	0.24	0.13	0.02	0.27
U	0.08	0.10	0.06	0.03	0.25	0.04	0.06	0.05	0.01	0.20

Примечание. Анализы выполнены методом ИСП-МС. Статистические характеристики: Me – медиана, x – среднее арифметическое, σ – стандартное отклонение, n – число анализов. $[C_i]_n$ – нормированные концентрации элементов: $[C_i]_n = Me_{\text{образец}} / C_i^{\text{Upper crust}}$, а $[C_i/C_{Al}]_n$ – нормированные на алюминий концентрации элементов: $[C_i/C_{Al}]_n = [Me/Me_{Al}]_{\text{образец}} / [C_i/C_{Al}]^{\text{Upper crust}}$, где C_i и C_{Al} – средние концентрации элементов и алюминия в верхней части континентальной земной коры по [Li, Schoonmaker, 2003], Me и Me_{Al} – медианы концентраций элементов и алюминия в марганцевых породах Полярного Урала и Пай-Хоя.

Таблица 4. Среднее содержание (г/т) редкоземельных элементов в марганцевых породах из рудопроявлений Полярного Урала и Пай-Хоя

Элементы	Рудопроявления									
	Собской площади					Каро-Силоваяхинской площади				
	Карбонат-хлорит-кварцевые породы ($n = 14$)					Кутнагоритовые породы ¹ ($n = 14$)				
	<i>Me</i>	<i>x</i>	σ	$[C_i]_n$	$[C_i/C_{Al}]_n$	<i>Me</i>	<i>x</i>	σ	$[C_i]_n$	$[C_i/C_{Al}]_n$
La	7.96	9.53	8.81	0.27	1.01	31.66	31.50	14.13	1.06	12.71
Ce	15.05	18.10	15.21	0.26	0.99	67.09	67.02	20.29	1.16	13.93
Pr	1.99	2.87	2.78	0.30	1.15	7.18	7.10	2.91	1.09	13.10
Nd	7.49	8.74	9.05	0.29	1.10	28.92	28.42	11.91	1.11	13.40
Sm	1.69	1.87	1.95	0.38	1.43	6.17	6.14	2.61	1.37	16.52
Eu	0.38	0.44	0.43	0.35	1.32	1.66	1.50	0.54	1.51	18.18
Gd	1.51	1.77	1.90	0.39	1.49	6.70	6.45	2.60	1.72	20.69
Tb	0.20	0.26	0.28	0.33	1.27	1.00	0.96	0.39	1.68	20.28
Dy	1.04	1.46	1.57	0.30	1.13	6.26	5.74	2.31	1.79	21.55
Ho	0.20	0.29	0.30	0.27	1.03	1.18	1.11	0.45	1.59	19.21
Er	0.65	0.87	0.84	0.33	1.24	3.32	3.12	1.33	1.66	20.00
Tm	0.10	0.12	0.09	0.31	1.19	0.44	0.44	0.21	1.38	16.56
Yb	0.72	0.84	0.58	0.36	1.38	2.74	2.63	1.18	1.38	16.56
Lu	0.11	0.14	0.09	0.34	1.31	0.40	0.39	0.17	1.25	15.06
$\Sigma P3Э$	38.56	46.28	42.40	0.28	1.05	163.36	162.77	59.18	1.17	14.14
Ce/Ce*	0.97	1.03	0.25			1.08	1.16	0.26		
Eu/Eu*	0.95	0.98	0.16			0.89	0.92	0.12		
(La/Lu) _n	0.76	0.78	0.42			0.88	0.88	0.20		
(La/Sm) _n	0.85	0.81	0.17			0.80	0.77	0.09		
(Gd/Yb) _n	1.15	1.02	0.40			1.23	1.30	0.28		
Элементы	Рудопроявление									
	Каро-Силоваяхинская площадь, Надэяхинское-1									
	Кварц-карбонатные породы ($n = 10$)					Кварц-родохрозит-силикатные породы ($n = 5$)				
	<i>Me</i>	<i>x</i>	σ	$[C_i]_n$	$[C_i/C_{Al}]_n$	<i>Me</i>	<i>x</i>	σ	$[C_i]_n$	$[C_i/C_{Al}]_n$
La	4.76	4.52	1.96	0.16	1.37	1.88	1.76	0.78	0.06	0.86
Ce	8.02	7.30	3.03	0.14	1.19	5.19	4.83	2.07	0.09	1.23
Pr	1.00	0.93	0.37	0.15	1.30	0.43	0.45	0.22	0.07	0.89
Nd	4.08	3.87	1.60	0.16	1.35	1.83	1.79	0.82	0.07	0.97
Sm	0.77	0.76	0.32	0.17	1.47	0.40	0.38	0.16	0.09	1.22
Eu	0.23	0.22	0.09	0.21	1.80	0.13	0.11	0.04	0.12	1.62
Gd	0.86	0.86	0.39	0.22	1.90	0.44	0.41	0.15	0.11	1.55
Tb	0.12	0.12	0.05	0.20	1.72	0.06	0.06	0.02	0.10	1.37
Dy	0.75	0.78	0.37	0.21	1.84	0.39	0.37	0.10	0.11	1.53
Ho	0.15	0.15	0.08	0.20	1.74	0.07	0.07	0.02	0.10	1.37
Er	0.47	0.49	0.24	0.24	2.02	0.27	0.25	0.56	0.14	1.85
Tm	0.07	0.07	0.03	0.20	1.75	0.04	0.04	0.01	0.12	1.67
Yb	0.44	0.44	0.21	0.22	1.89	0.24	0.25	0.05	0.12	1.65
Lu	0.07	0.15	0.27	0.22	1.86	0.03	0.04	0.01	0.09	1.29
$\Sigma P3Э$	21.71	20.56	8.63	0.16	1.34	11.89	10.81	4.46	0.09	1.06
Ce/Ce*	0.87	0.84	0.12			1.32	1.32	0.09		
Eu/Eu*	1.03	1.02	0.11			1.13	1.09	0.08		
(La/Lu) _n	0.75	0.80	0.14			0.45	0.51	0.18		
(La/Sm) _n	0.95	0.91	0.13			0.69	0.68	0.03		
(Gd/Yb) _n	1.03	1.00	0.15			0.72	0.81	0.20		

Примечание. Анализы выполнены методом ИСП-МС. Статистические характеристики: *Me* – медиана, *x* – среднее арифметическое, σ – стандартное отклонение, *n* – число анализов. $[C_i]_n$ – нормированные концентрации элементов: $[C_i]_n = Me_{\text{образец}} / C_i^{\text{Upper crust}}$, а $[C_i/C_{Al}]_n$ – нормированные на алюминий концентрации элементов: $[C_i/C_{Al}]_n = [Me/Me_{Al}]_{\text{образец}} / [C_i/C_{Al}]^{\text{Upper crust}}$, где C_i и C_{Al} – средние концентрации элементов и алюминия в верхней части континентальной земной коры по [Li, Schoonmaker, 2003], *Me* и Me_{Al} – медианы концентраций элементов и алюминия в марганцевых породах Полярного Урала и Пай-Хоя. $\Sigma P3Э$ – суммарное содержание редкоземельных элементов. Ce/Ce* и Eu/Eu* – цериевая и европиевая аномалии соответственно рассчитаны по формулам $Ce/Ce^* = Ce/Ce^{\text{Upper crust}} / 0.5(La/La^{\text{Upper crust}} + Nd/Nd^{\text{Upper crust}})$ и $Eu/Eu^* = Eu/Eu^{\text{Upper crust}} / 0.5(Sm/Sm^{\text{Upper crust}} + Gd/Gd^{\text{Upper crust}})$.

Таблица 5. Средние концентрации элементов в верхней части континентальной земной коры и марганцевых породах Полярного Урала и Пай-Хоя

Элемент	Земная кора*	Марганцевые породы ($n = 4$)**				
		Me	x	σ	$[C_i]_n$	$[C_i/C_{Al}]_n$
%						
Si	30.00	12.53	13.60	6.66	0.42	4.19
Ti	0.33	0.04	0.05	0.04	0.12	1.22
Al	7.83	0.78	1.05	0.69	0.10	1.00
Fe	4.17	4.42	4.85	3.76	1.06	10.64
Mn	0.077	16.12	22.30	13.99	209.35	2101.56
Mg	1.64	2.37	2.34	1.45	1.45	14.51
Ca	3.15	5.51	6.99	6.76	1.75	17.56
Na	2.54	0.05	0.06	0.03	0.02	0.20
K	2.56	0.18	0.21	0.11	0.07	0.71
P	0.086	0.02	0.04	0.05	0.23	2.33
г/т						
Li	23	10.78	11.09	6.40	0.47	4.70
Be	3.2	0.43	0.63	0.43	0.13	1.35
Sc	13	1.24	1.58	1.16	0.10	0.96
V	140	24.00	23.65	10.34	0.17	1.72
Cr	69	23.60	22.49	10.65	0.34	3.43
Co	17	18.17	26.36	22.79	1.07	10.73
Ni	55	55.00	59.40	39.50	1.00	10.04
Cu	39	39.98	40.21	33.93	1.03	10.29
Zn	67	34.73	57.47	58.90	0.52	5.20
Ge	1.5	1.10	1.13	0.84	0.73	7.36
As	1.6	23.21	22.72	16.50	14.51	145.62
Rb	110	3.83	4.79	3.89	0.03	0.35
Sr	350	73.73	102.96	99.51	0.21	2.11
Y	22	5.08	10.70	13.32	0.23	2.32
Zr	170	9.98	9.71	7.15	0.06	0.59
Nb	15	0.81	0.81	0.45	0.05	0.54
Mo	1.6	3.45	3.59	1.98	2.16	21.65
Sn	3.3	0.99	1.24	1.13	0.30	3.01
Sb	0.2	0.49	1.48	2.09	2.45	24.59
Cs	3.7	0.38	0.42	0.23	0.10	1.03
Ba	570	77.60	212.74	295.33	0.14	1.37
La	30	6.36	11.57	13.62	0.21	2.13
Ce	58	11.54	23.83	29.13	0.20	2.00
Pr	6.6	1.50	2.65	3.08	0.23	2.28
Nd	26	5.79	10.58	12.45	0.22	2.24
Sm	4.5	1.23	2.26	2.66	0.27	2.74
Eu	1.1	0.31	0.60	0.71	0.28	2.83
Gd	3.9	1.19	2.38	2.92	0.31	3.06
Tb	0.6	0.16	0.35	0.44	0.27	2.68
Dy	3.5	0.90	2.11	2.78	0.26	2.58
Ho	0.74	0.18	0.40	0.52	0.24	2.44
Er	2	0.56	1.18	1.44	0.28	2.81
Tm	0.32	0.09	0.16	0.19	0.28	2.82
Yb	2	0.58	1.04	1.15	0.29	2.91
Lu	0.32	0.09	0.15	0.17	0.28	2.82
Hf	4	0.27	0.28	0.22	0.07	0.68
Ta	1.5	0.03	0.14	0.23	0.02	0.20
W	1.3	2.85	3.45	0.98	2.19	22.01
Pb	17	6.72	9.79	7.54	0.40	3.97
Th	11	0.62	0.83	0.73	0.06	0.57
U	2.8	0.28	0.28	0.26	0.10	1.00

Примечание. * – средние концентрации элементов в верхней части земной коре приведены по [Li, Schoonmaker, 2003]; ** – усредненные данные для четырех изученных рудопроявлений. Статистические характеристики: Me – медиана, x – среднее арифметическое, σ – стандартное отклонение, n – число объектов. $[C_i]_n$ – нормированные концентрации элементов:

$[C_i]_n = Me_{\text{образец}} / C_i^{\text{Upper crust}}$, а $[C_i/C_{Al}]_n$ – нормированные на алюминий концентрации элементов: $[C_i/C_{Al}]_n = [Me/Me_{Al}]_{\text{образец}} / [C_i/C_{Al}]^{\text{Upper crust}}$, где C_i и C_{Al} – средние концентрации элементов и алюминия в верхней части континентальной земной коры, Me и Me_{Al} – медианы концентраций элементов и алюминия в марганцевых породах Полярного Урала и Пай-Хоя.

Таким образом, резкого обогащения марганценосных отложений большим набором редких элементов не установлено. Одной из причин, по-видимому, является существенное разбавление металлоносной составляющей исходных осадков фоновым обломочным материалом, а также кремнистым и карбонатным веществом, в результате которого концентрации редких элементов в породах снизились. В данном случае корректнее сопоставлять не абсолютные концентрации элементов, а нормированные на алюминий: $[C_i/C_{Al}]_n = [C_i/C_{Al}]_{\text{образец}}/[C_i/C_{Al}]^{\text{Upper crust}}$. Если допустить, что источником алюминия в осадках был обломочный (вулканомиктовый, терригенный и т.п.) материал, то таким образом можно оценить степень обогащения марганценосных отложений теми или иными элементами относительно фонового обломочного вещества [Li, Schoonmaker, 2003]. При $[C_i/C_{Al}]_n \approx 1$, концентрация элемента сопоставима с его содержанием в литогенной части осадка, а в случае $[C_i/C_{Al}]_n \leq 1$ – ниже этого уровня (“дефицитные” элементы). В обоих вариантах наблюдаемые концентрации соответствующего элемента обеспечиваются присутствием в осадке обломочного материала. Эти две группы элементов в дальнейшем рассматриваются как “литогенные”. В случае $[C_i/C_{Al}]_n > 1$, концентрации элементов превышают уровень содержания в обломочной части осадка. Такие элементы относятся нами к “избыточным”. Природа избыточных концентраций может быть разной, и в каждом случае требует специального рассмотрения. Дополнительными источниками элементов могли служить: специфический по составу обломочный или хемогенный материал (например, железистый), морская вода (водородная сорбция элементов), биогенное вещество (карбонатное, кремнистое, фосфатное, углеродистое), диагенетические поровые воды и гидротермальные растворы.

Нормированные на алюминий содержания элементов в изученных породах представлены на диаграмме (рис. 2). Видно, что полученные величины различаются на два-четыре порядка, а средние значения – индивидуальны для каждого из объектов. Тем не менее, общие закономерности прослеживаются вполне определенно. К литогенным элементам во всех случаях относятся Sc, V, Rb, Zr, Nb, Hf, Th и U. Концентрации некоторых элементов этого ряда положительно коррелируются с содержаниями алюминия и титана. Значения коэффициентов корреляции r_{Al-Me} (цифры в

скобках) в породах Собской площади: Al–Ti (0.93)–Sc (0.97)–Hf (0.97)–Th (0.97)–Zr (0.95)–Nb (0.69); в кутнагоритовых породах Каро-Силоваяхинской площади Al–Th (0.88)–V (0.85)–U (0.74); в породах Надэяхинского рудопроявления Al–Ti (0.87)–Sc (0.91)–Zr (0.78)–Hf (0.77)–V (0.69)–Ta (0.66)–Th (0.70). Отчетливо избыточные концентрации выявлены для Li, Be, Cr, Co, Ni, Zn, Ge, As, Mo, Sb, W и Pb. Средние значения $[C_i/C_{Al}]_n$, установленные для Cu, Sr, Y, Sn, Cs и Ta, могут быть как равными единице, а так и несколько более высокими или низкими. При этом если рассматривать не отдельные объекты, а средние значения для региона в целом, то Y, Cs и Ta следует присоединить к литогенным элементам, а Cu, Sr и Sn – к избыточным.

Для понимания генезиса марганценосных отложений, необходимо выяснить источники и механизмы накопления в них избыточных концентраций редких элементов. Попытки использовать редкие элементы для диагностики генетических типов современных марганценосных отложений (гидротермальных, диагенетических, водородных) предпринимались неоднократно [Bonatti et al., 1972; Nicholson, 1992; Hein et al., 1997; Аникеева и др., 2008; Josso et al., 2017]. Эти исследования показали, что водородные корки и конкреции отличаются от всех других типов скоплений минералов марганца высокими, достигающими первых процентов от общей массы породы содержаниями Co, Ni, Cu, Y, Zr, Nb, Mo, W, Pt и редкоземельных элементов (РЗЭ) [Hein et al., 2013]. В то же время распознавание по геохимическим признакам гидротермальных и диагенетических марганценосных отложений встречает большие трудности, поскольку эти типы металлоносных образований близки по уровню содержания большинства редких элементов (за исключением лантаноидов) и характеризуются высокой дисперсией величин концентраций этих элементов.

Это хорошо видно при сравнении концентраций Co, Ni, Cu, Zn, As, Mo, Sb и Pb, наиболее часто используемых в качестве геохимических индикаторов, в двух типах марганцевых отложений современного океана: а) образующихся непосредственно в областях разгрузки гидротермальных растворов; б) накапливающихся без участия каких-либо глубинных гидротерм. В качестве объектов первого типа выбраны гидротермальные марганцевые корки Восточно-Тихоокеанского поднятия и островодужных систем западной части Тихого океана [Батулин, 2000; Maynard, 2003;

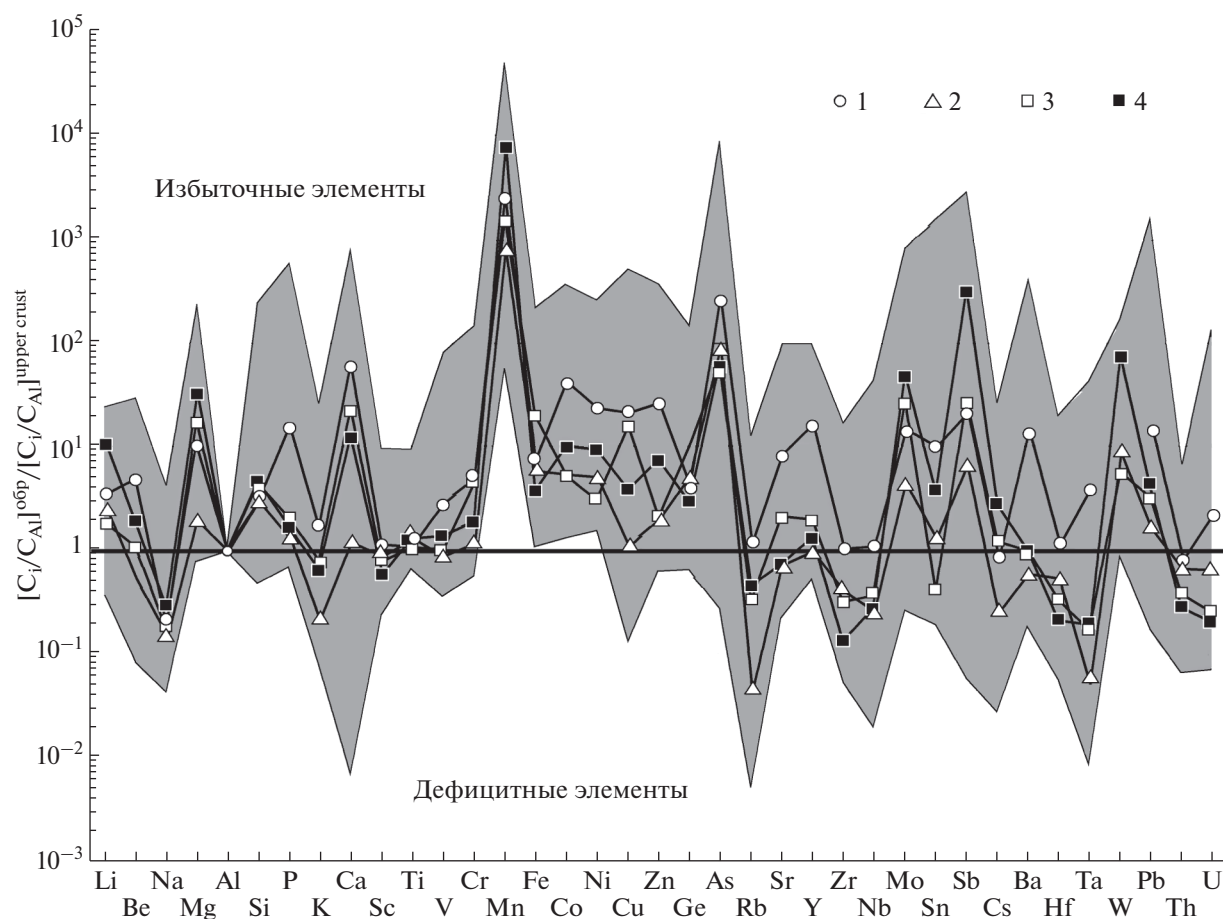


Рис. 2. Нормированные на алюминий концентрации элементов в марганцевых породах Полярного Урала и Пай-Хоя. 1–4 – рудопроявления: 1 – Собской площади, 2–4 – Каро-Силоваяхинской площади: 2 – кутнагоритовые породы, 3, 4 – кварц-карбонатные (3) и кварц-родохрозит-силикатные (4) породы Надэяхинского проявления. Ломаными линиями соединены средние значения нормированных концентраций элементов в разных типах марганцевых пород; серое поле – разброс величин концентраций элементов в изученных породах.

Hein et al., 2008], а второго – диагенетические марганцевые стяжения Балтийского, Белого, Баренцева и Карского морей [Батулин, 2009, 2011; Батулин, Дубинчук, 2009; Школьник и др., 2012]. Нормированные на алюминий средние концентрации и дисперсии концентраций редких элементов показаны на диаграмме (рис. 3). Видно, что практически для всех элементов интервалы содержаний перекрываются, а средние значения очень близки. Незначительные различия наблюдаются для концентраций меди – более высоких, в среднем, в гидротермальных отложениях, а также для концентраций мышьяка – заметно более высоких (примерно на порядок) в диагенетических марганцевых стяжениях.

Средние концентрации индикаторных элементов в марганцевых породах Полярного Урала

и Пай-Хоя находятся в пределах значений, характерных для современных металлоносных отложений. Отклонения наблюдаются только для молибдена, содержания которого ниже стандартных.

Таким образом, геохимические данные о содержании в породах редких элементов позволяют выделить марганценозные скопления гидрогенного генезиса, однако различить гидротермальные и диагенетические отложения не представляется возможным.

Интересно отметить, что редкие элементы в марганцевых породах Полярного Урала и Пай-Хоя не показывают корреляционных связей с марганцем. Это свидетельствует о том, что поведение марганца и микроэлементов в области седиментации было неодинаковым: вполне воз-

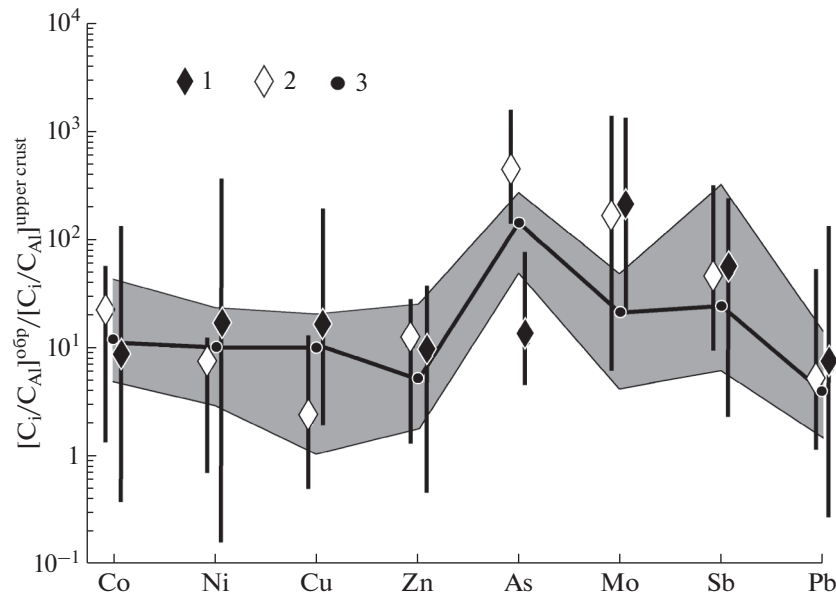


Рис. 3. Нормированные на алюминий концентрации элементов в гидротермальных корках Тихого океана (1), в диагенетических конкрециях эпиконтинентальных морей (2) и марганцевых породах Полярного Урала и Пай-Хоя (3). Диаграмма построена по материалам: 1 – [Батури́н, 2000; Maunard, 2003; Hein et al., 2008], 2 – [Батури́н, 2009, 2011; Батури́н, Дубинчук, 2009; Школьник и др., 2012], белыми ромбами показаны средние значения концентраций, вертикальными линиями – разброс значений; 3 – наши данные (усредненные данные для всех рудопроявлений), ломаная линия соединяет средние значения концентраций элементов в марганцевых породах рудопроявлений Полярного Урала и Пай-Хоя, серое поле – диапазон колебаний средних значений концентраций элементов в разных рудопроявлениях.

можно, что они поступали в морской бассейн из разных источников.

Редкоземельные элементы

Изученные породы различаются по содержанию редкоземельных элементов (REE) (рис. 4а).

В кутнагоритовых породах Каро-Силоваяхинской площади средние концентрации REE сопоставимы с соответствующими данными для верхней части континентальной земной коры (UC). В составе REE фиксируется преобладание тяжелых лантаноидов над легкими, соотношение $(La/Lu)_n = 0.88$ (здесь и далее нижний индекс n обозначает, что соотношение рассчитано по концентрациям элементов, нормированным на UC). Характерны также очень небольшие величины цериевой и европиевой аномалий: $Ce/Ce^* = 1.08$ и $Eu/Eu^* = 0.89$. Спектр REE представляет собой пологую, почти горизонтальную линию. Такое распределение лантаноидов свойственно диагенетическим железо-марганцевым отложениям, образующимся в результате перераспределения вещества в верхнем слое осадка и концентрации металлов на границе восстановительного и окис-

лительного слоев [Дубинин, 2006; Bau et al., 2014]. В частности, близкий состав РЗЭ установлен в железо-марганцевых конкрециях эпиконтинентальных морей – Балтийского, Карского, Чукотского и др. [Батури́н, 2009; Батури́н, Дубинчук, 2009; Батури́н, 2011; Колесник, Колесник, 2015]. Распределение РЗЭ в железо-марганцевых скоплениях гидрогенного и гидротермального генезиса принципиально иное. Гидрогенные конкреции или корки отличаются высокими (примерно на порядок выше, чем в среднем для земной коры) концентрациями REE и положительной цериевой аномалией. Гидротермальные отложения, накапливающиеся в обстановке открытого океана, напротив, характеризуются низкими концентрациями REE, значительным недостатком легких лантаноидов и хорошо выраженной отрицательной цериевой аномалией [Дубинин, 2006; Bau et al., 2014].

Средние концентрации REE в марганцевых породах Собской площади и Надэяхинского рудопроявления в несколько раз ниже, чем в среднем для земной коры. В карбонат-хлорит-кварцевых и кварц-карбонатных породах отмечается небольшой дефицит легких элементов $(La/Lu)_n \approx$

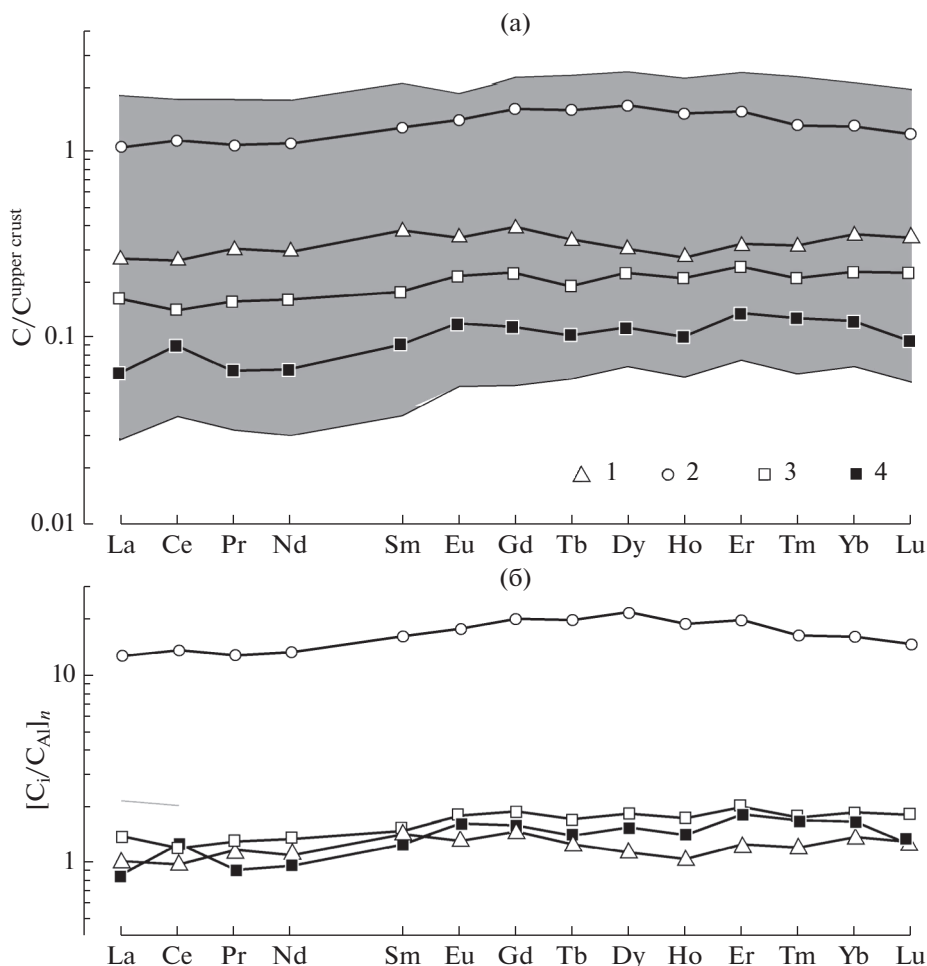


Рис. 4. Нормирование концентраций редкоземельных элементов в марганцевых породах Полярного Урала и Пай-Хоя на среднее содержание этих элементов в верхней части континентальной земной коры (а) и на содержание в породах алюминия (б).

1–4 – рудопрооявления: 1 – Собской площади, 2–4 – Каро-Силоваяхинской площади: 2 – кутнагоритовые породы, 3, 4 – кварц-карбонатные (3) и кварц-родохрозит-силикатные (4) породы Надэяхинского проявления. Ломаные линии соединяют средние значения концентраций элементов, серое поле – диапазон колебаний величин концентрации. Значения $[C_i/C_{Al}]_n$ рассчитаны по формуле $[C_i/C_{Al}]_n = [C_i/C_{Al}]^{\text{образец}}/[C_i/C_{Al}]^{\text{Upper crust}}$.

≈ 0.75 и отсутствие аномальных содержаний церия и европия ($Ce/Ce^* = 0.87-0.97$ и $Eu/Eu^* = 0.95-1.03$). Спектры REE установленные в этих породах, близки эталонным для диагенетических отложений [Vau et al., 2014], и отличаются от них только более низкими концентрациями лантаноидов. В кварц-родохрозит-силикатных породах установлены самые низкие концентрации REE. Спектры характеризуются заметным преобладанием тяжелых элементов $(La/Lu)_n = 0.45$ и отчетливо выраженной положительной цериевой аномалией $Ce/Ce^* = 1.32$. Подобный состав REE позволяет отличать кварц-родохрозит-силикатные породы как от собственно диагенетических, так и

от типичных гидротермальных отложений. Вместе с тем такой спектр REE не является уникальным. Низкие содержания РЗЭ и положительная цериевая аномалия являются индикаторными для марганценосных отложений, локализованных в обогащенных органическим веществом осадочных породах (“черных сланцах”) [Gutzmer, Beukes, 1998; Rantitsch et al., 2003; Munteanu et al., 2004; Брусницын, 2013, 2015]. Предполагается, что подобные отложения образуются в результате накопления растворенных марганца и церия в придонных водах анаэробных бассейнов и последующего осаждения этих элементов в результате смены восстановительных обстановок на окисли-

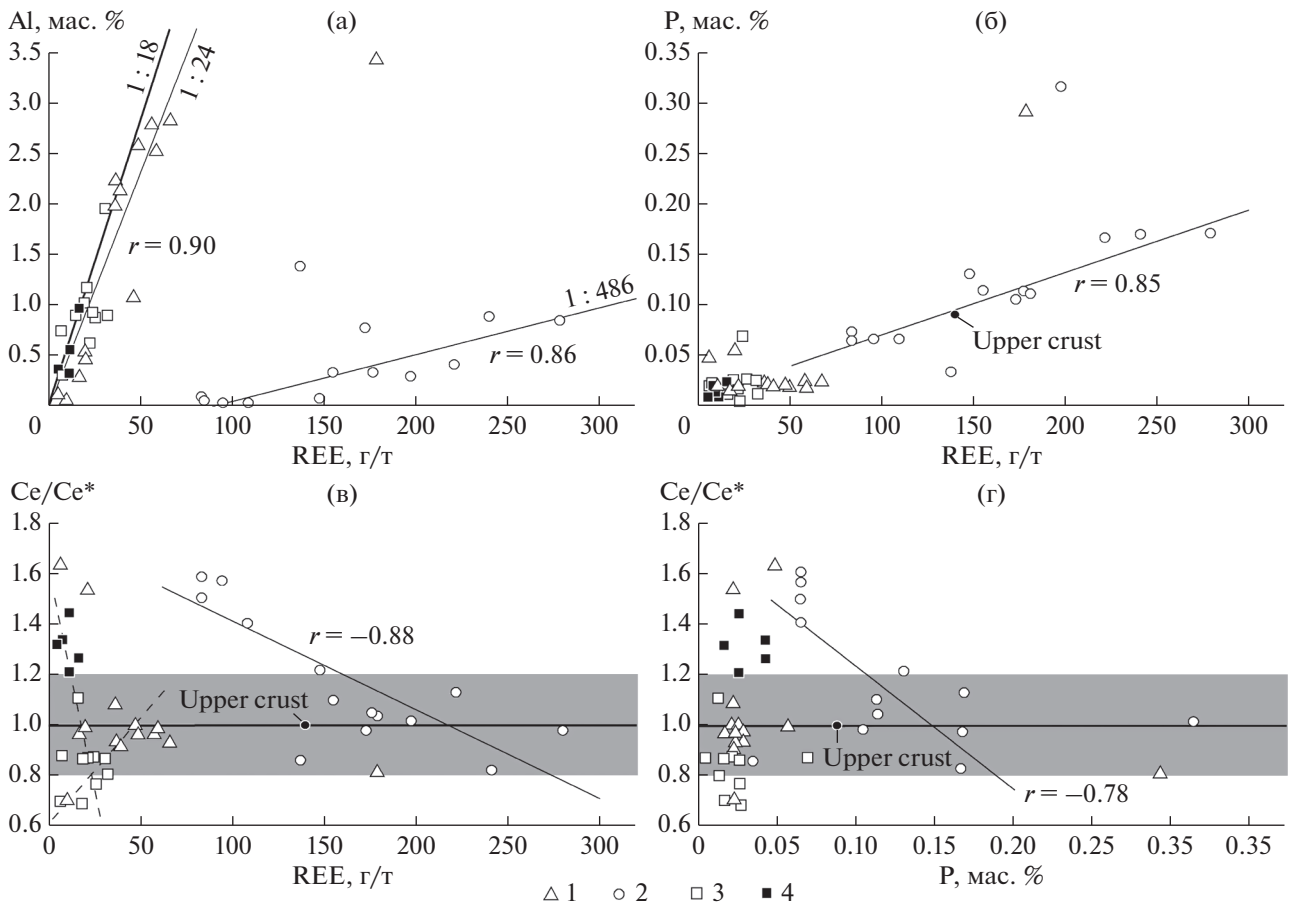


Рис. 5. Соотношение суммарных концентраций редкоземельных элементов (REE) с алюминием и фосфором (а, б) и соотношение величины цериевой аномалии с содержанием REE и фосфора (в, г) в марганцевых породах. 1–4 – рудопроявления: 1 – Собской площади, 2–4 – Каро-Силоваяхинской площади: 2 – кутнагоритовые породы, 3, 4 – кварц-карбонатные (3) и кварц-родохрозит-силикатные (4) породы Надэ́йяхинского рудопроявления. r – коэффициент корреляции. Тонкими прямыми линиями показаны статистически значимые зависимости (линии регрессии), пунктирными – предполагаемые. Утолщенная наклонная линия на графике (а) – соотношение среднего содержания алюминия и REE в земной коре. Горизонтальная линия с прилегающими серыми полями соответствует цериевой аномалии $Ce/Ce^* = 1.0 \pm 0.2$.

тельные. При этом источники марганца, накапливающегося в водах стагнированных бассейнов, могли быть различными (гидротермальные растворы, речной сток, диагенетические поровые воды и т.п.). Механизм формирования избыточных концентраций церия в водах с восстановительными условиями, в свою очередь, хорошо известен [Дубинин, 2006].

Суммарные концентрации REE во всех изученных нами породах положительно коррелируются с содержаниями в них алюминия и других элементов-индикаторов обломочного материала. Значения коэффициентов корреляции r_{REE-Me} (цифры в скобках) составляют: для пород Собской площади REE–Ti (0.92)–Th (0.85)–

Y (0.81)–Hf (0.81)–Sc (0.81)–Zr (0.77)–Al (0.76)–Nb (0.75)–Cr (0.67); для кутнагоритовых пород Каро-Силоваяхинской площади REE–Al (0.86)–Ta (0.85)–Nb (0.84)–V (0.84)–Y (0.83)–Th (0.83)–Zr (0.63)–Ti (0.43); для пород Надэ́йяхинского рудопроявления REE–Y (0.93)–Hf (0.92)–Th (0.92)–Zr (0.88)–Sc (0.86)–Ti (0.74)–Al (0.70)–Ta (0.69). Следовательно, литогенный материал служит одним из источников REE в марганценосных отложениях.

Нормирование средних концентраций REE на алюминий показывает, что для пород Собской площади и Надэ́йяхинского рудопроявления величины $[C_i/C_{Al}]_n$ равны единице или немного выше (см. рис. 4б). Таким образом, уровень концен-

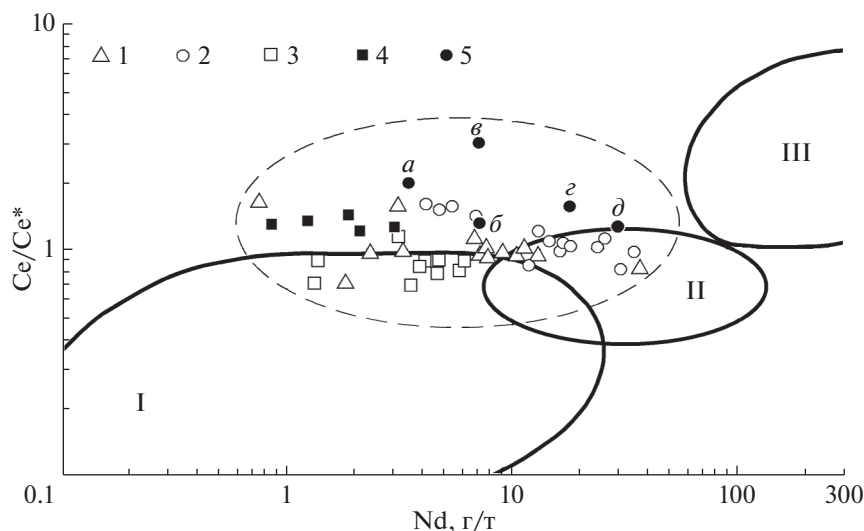


Рис. 6. Соотношение концентраций неодима и величины цериевой аномалии в марганцевых отложениях разных генетических типов.

I–III – поля составов железо-марганцевых отложений разных генетических типов по [Bau et al., 2014]: I – гидротермального, II – диагенетического, III – гидрогенного.

1–4 – рудопоявления: 1 – Собской площади, 2–4 – Каро-Силоваяхинской площади: 2 – кутнагоритовые породы, 3, 4 – кварц-карбонатные (3) и кварц-родохрозит-силикатные (4) породы Надэяхинского проявления; 5 – марганцевые руды, локализованные в черносланцевых толщах, месторождения: *a*, *б* – Парнокское, Полярный Урал [Брусницын, 2015] (карбонатные (*a*) и карбонатно-силикатные (*б*) руды), *в* – группы Пенганга, Индия [Gurzmer, Beukes, 1998], *г* – Оита, Восточные Карпаты, Румыния [Munteanu et al., 2004], *д* – Восточных Альп, Австрия [Rastitsch et al., 2003]. Пунктиром показано предполагаемое поле марганценосных отложений черносланцевых толщ, образующихся при осаждении марганца из анаэробных вод.

трации лантаноидов в этих марганценосных отложениях объясняется, в основном, присутствием в них обломочного материала. Разбавление кремнистым и карбонатным веществом заметно снизило суммарное содержание REE, что привело к фиксируемому в настоящее время в породах концентрациям лантаноидов (см. рис. 4а, 4б).

Зависимость концентраций РЗЭ от содержания обломочного материала в изученных породах показана на диаграмме Al–REE (рис. 5а), где видно, что наклоны линий регрессии, проведенных для фигуративных точек марганценосных отложений ($Al/REE = 1/24$) и верхней части континентальной земной коры ($Al/REE = 1/18$), довольно близки. В то же время, совпадение не полное, и линия регрессии, проведенная для марганцевых отложений, закономерно отклоняется в сторону более высоких содержаний REE. Это значит, что обломочный материал был важным, но не единственным поставщиком лантаноидов в марганценосные отложения.

Для кутнагоритовых пород Каро-Силоваяхинской площади определены значения $[C_i/C_{Al}]_n > 10$ и $Al/REE = 1/486$. Такие высокие концентрации

REE не могут быть полностью связаны с обломочным материалом, и требуют дополнительных источников. Вероятно, значительные количества REE попадали в осадок в составе биогенного фосфатного вещества. В кутнагоритовых породах установлены довольно высокие содержания фосфора, которые почти в 5 раз превышают средние концентрации этого элемента в других изученных нами породах, и выявлена положительная корреляция между концентрациями фосфора и лантаноидов (см. рис. 5б).

В большинстве проанализированных образцов (27 из 43 обр.) цериевая аномалия $Ce/Ce^* = 1.0 \pm 0.2$, еще в 12 образцах – $Ce/Ce^* > 1.2$, и только в 4 обр. – $Ce/Ce^* < 1.2$ (см. рис. 5в, 5г). Таким образом, для изученных пород характерна слабая положительная цериевая аномалия или ее отсутствие. В кутнагоритовых породах Ce/Ce^* характеризуется отрицательной связью с общей концентрацией REE, которая, в свою очередь, как было показано, тесно связана с алюминием и фосфором. Следовательно, можно предполагать, что положительная цериевая аномалия характерна для пород с незначительной примесью “фонового” обло-

мочного материала и биогенного фосфатного вещества. При увеличении содержания обломочного материала в марганценосных отложениях, происходит рост суммарного содержания REE, однако аномальные концентрации церия при этом нивелируются. Сходная, но менее отчетливо выраженная тенденция, проявлена в породах Собской площади и Надэяхинского рудопроявления: с ростом общего содержания REE значения Ce/Ce^* в них стремятся к единице.

Таким образом, анализ полученных данных свидетельствует о существовании ряда независимых источников и различных механизмов накопления REE в марганценосных отложениях Полярного Урала и Пай-Хоя. Редкие земли поступали в область седиментации в составе обломочного материала и биогенного фосфатного вещества, осаждались из придонных анаэробных вод, а также из диагенетических поровых растворов. Состав REE в изученных породах не показывает признаков участия гидротермальных растворов в образовании марганцевых залежей. В связи с этим недавно предложенная М. Бау с соавторами [Bau et al., 2014] диагностическая диаграмма (рис. 6) нуждается в корректировке и дополнениях. В соответствии с положением на этой диаграмме фигуративных точек составов изученных нами пород, кварц-карбонатные породы Надэяхинского рудопроявления следует относить к гидротермальным образованиям. Однако особенности распределения REE и значения $[C_i/C_{Al}]_n \approx 1$, определенные в надэяхинских породах, не дают таких оснований. Кроме того, некоторые фигуративные точки составов изученных пород лежат вне диагностических полей указанной диаграммы. Отчасти это связано с тем, что на диаграмме М. Бау с соавторами [Bau et al., 2014] не было выделено поле марганценосных отложений, связанных с углеродистыми осадочными толщами, в то время как подобный тип скоплений минералов марганца является широко распространенным. Как было отмечено выше, эти отложения формировались в специфических условиях и характеризуются отчетливо выраженными геохимическими особенностями: невысоким содержанием REE в марганцевых породах ($C_i^{\text{образец}}/C_i^{\text{Upper crust}} < 1$) и положительной цериевой аномалией ($Ce/Ce^* > 1$).

ГЕНЕТИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ

Начиная с первых работ, посвященных изучению марганцевых рудопроявлений Полярного

Урала и Пай-Хоя, их генезис традиционно рассматривается в рамках гидротермально-осадочной модели [Юдович и др., 1981; Микляев, 1991; Микляев, Беляев, 1994; Юшкин и др., 2007; Костюк и др., 2000; Брехунцов и др., 2004; Старикова, 2014]. Среди признаков гидротермального происхождения объектов Пай-Хоя рассматривается, во-первых, приуроченность многих рудопроявлений фаменской марганценосной формации к мощной регионально выдержанной пачке кремнистых отложений, в основании которой залегает горизонт красноцветных яшм. Появление в осадочных и вулканогенно-осадочных разрезах пластов яшм многими исследователями рассматривается как индикатор поступления в морской бассейн гидротермальных растворов [Хворова, 1968; Зайкова, 1991; Литогеодинимика ..., 1998; Юдович, Кетрис, 2010]. Во-вторых, отмечается, что марганценосные породы обогащены характерными для гидротермальных отложений элементами, в частности As, Co, Cu, Ni, Pb и Zn [Юдович и др., 1984]. В-третьих, на возможность гидротермально-осадочного сценария косвенно указывает существование на Пай-Хое пластовых интрузий габбро-долеритов хенгурского комплекса (D_3), близких по возрасту с марганценосными осадками. Как известно, процессы тектоно-магматической активизации нередко сопровождаются развитием гидротермальных систем, продуцирующих разнообразное оруденение, в том числе и марганцевое.

Однако указанные аргументы встречают возражения. При общем литологическом сходстве разрезов рудоносных толщ региона, ассоциация марганценосных отложений с яшмами проявляется не всегда. Так, на Пай-Хое яшмы залегают в основании фаменской марганценосной формации, однако ее основная часть, вмещающая крупные рудопроявления Корское-1 и Путьюское, сложена кремнистыми сланцами, массивными кремнистыми пелитолитами и кремнистыми известняками, гидротермально-осадочный генезис которых не очевиден. В районе Надэяхинского рудопроявления и на Собской площади яшмы не были установлены. Признаки магматической (в т.ч. вулканической) деятельности в пределах изученных рудопроявлений и на прилегающих территориях не были обнаружены. Предполагаемая связь марганцевого рудогенеза с интрузиями габбро-долеритов близкого возраста остается гипотетической и нуждается в подтверждении. Повышенные концентрации в породах As, Co, Cu, Ni, Pb, Zn и некоторых других элементов, по на-

шему мнению, еще не являются однозначным свидетельством гидротермально-осадочного генезиса марганценозных залежей.

В современном океане повышенные относительно фоновых значений концентрации редких элементов (As, Ba, Cd, Co, Cu, Mo, Ni, Pb, Sb, W и Zn) установлены как в гидротермальных марганценозных породах, так и в диагенетических марганцевых стяжениях [Батурин, 2000, 2009, 2011; Maynard, 2003, Hein et al., 2008; Школьник и др., 2012; Josso et al., 2017]. При этом оба типа пород характеризуются высокой дисперсией (два-три порядка) величин концентраций редких элементов в пределах одного и того же поля корок или конкреций. Таким образом, по геохимическим данным гидротермальные и диагенетические отложения практически не различимы. Некоторые вполне типичные гидротермальные образования не содержат высоких концентраций редких элементов, тогда как диагенетические скопления минералов марганца могут быть ими обогащены.

Это объясняется тем, что физико-химические условия и обстановки накопления марганценозных осадков в целом являются благоприятными для накопления в них целого ряда редких элементов. Однако источники марганца и редких элементов и механизмы их поступления в область седиментации могут быть разными. В связи с этим возникают трудности при интерпретации геохимических данных и их использовании в целях реконструкции условий формирования и генезиса марганцевых месторождений.

Необходимо также отметить, что при изучении современных осадков, как правило, анализируется химический состав агрегатов, сложенных в основном минералами железа и марганца. Древние марганценозные отложения полигенны и полистадиальны, железо-марганцевая составляющая в них существенно разбавлена обломочным материалом, биогенным веществом и аутигенными минералами. По этой причине прямое сравнение химического состава современных и древних марганценозных отложений не вполне корректно. Эта проблема отчасти решается при нормировании концентраций химических элементов на алюминий, что позволяет выделить химические элементы, содержащиеся в обломочных компонентах осадка (литогенные элементы) и дополнительно поступившие в осадок из других источников (“избыточные” элементы). Результаты подобных расчетов показывают, что в марганцевых породах различных районов Полярного Урала и

Пай-Хоя к литогенным элементам относятся Sc, V, Rb, Zr, Nb, Hf, Th и U, а избыточные концентрации устанавливаются для Li, Be, Cr, Co, Ni, Zn, Ge, As, Mo, Sb, W и Pb. Наряду с геологическими данными, близкое геохимическое сходство марганценозных отложений региона свидетельствует о едином или, во всяком случае, очень близком механизме их образования.

В отличие от большинства редких элементов индикаторное значение лантаноидов проявлено более определенно. Спектры REE в изученных породах наиболее близко соответствуют диагенетическим марганценосным отложениям, а особенности распределения REE не дают однозначных свидетельств в пользу гидротермального происхождения металлоносных отложений.

Таким образом, существующие представления об участии гидротермальных растворов в образовании марганценозных отложений Полярного Урала и Пай-Хоя не имеют убедительных геологических и геохимических оснований. Можно допустить, что глубинные растворы привносили марганец и другие элементы в морской бассейн, однако в пределах акватории рудное вещество рассеивалось и теряло непосредственную связь с предполагаемыми “материнскими” гидротермами. В этом случае участие гидротерм в процессах рудогенеза доказать очень трудно. В связи с этим возникает необходимость рассмотрения альтернативных гипотез.

Судя по характеру распределения в породах редкоземельных элементов, изученные марганценозные отложения, вероятно, имели диагенетическое происхождение. Механизмы накопления марганца при диагенетическом преобразовании осадков, содержащих органическое вещество, хорошо известны [Страхов и др., 1968; Рой, 1986; Konhauser, 2007]. Возможность их реализации в отложениях Собской площади и Надэяхинского рудопоявления была рассмотрена нами ранее [Брусницын и др., 2017, 2019]. Здесь кратко отметим ключевые моменты.

В результате разложения органического вещества в поровых водах возникает восстановительная среда, которая способствует растворению содержащихся в осадках оксидных форм железа и марганца. Ионы Fe^{2+} и Mn^{2+} диффундируют к поверхности осадка, где попадают в обогащенные кислородом придонные воды, окисляются и переходят в твердую фазу (оксиды Fe^{3+} и Mn^{3+}/Mn^{4+}). Новообразованные оксиды железа и марганца накапливаются на поверхности дна и обогащают

придонную взвесь, которая мигрирует в пределах акватории и постепенно аккумулируется в депрессиях дна со спокойным гидродинамическим режимом. Особенности накопления РЗЭ в марганцевых породах Полярного Урала и Пай-Хоя свидетельствуют о том, что в подобных впадинах-ловушках в результате разложения органического вещества периодически возникала восстановительная обстановка. В анаэробных условиях тонкодисперсные оксиды железа осаждались, а оксиды марганца растворялись. Придонные воды при этом обогащались Mn, со временем количество растворенного марганца в водах подобных впадин возрастало. Периодическая аэрация застойных вод способствовала окислению растворенного марганца и его осаждению. Масштабы образующихся при этом рудных залежей и состав марганценозных пород контролировались размерами стагнированного бассейна, продолжительностью его существования, интенсивностью поступления марганца, режимом фоновой седиментации, силой морских течений, рельефом дна и т.п. Изучение осадков современных эпиконтинентальных морей показывает, что диагенетическое концентрирование марганца может происходить в осадках, первоначально не обогащенных этим металлом [Розанов, Волков, 2009; Емельянов, 2011].

Ситуация, когда источники рудного вещества являются предметом дискуссий или вообще неизвестны, часто сопровождается попытками реконструкции условий образования марганцевых месторождений, связанных с осадочными комплексами, во многих регионах [Delian Fan et al., 1992; Polgari, 1993; Rantitsch et al., 2003; Maynard, 2003; Munteanu et al., 2004]. В этом отношении рудопроявления Полярного Урала и Пай-Хоя не являются исключением. Широкое региональное распространение марганценозных отложений свидетельствует о том, что в позднем девоне здесь существовали условия, благоприятные для их образования, и механизмы концентрации марганца были реализованы, однако по-видимому, рельеф дна морского бассейна (отсутствие в крупных впадин-ловушек) и особенности гидродинамического режима не способствовали формированию крупных месторождений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые получены данные о содержании редкоземельных и большой группы редких элемен-

тов в слабо метаморфизованных марганценозных отложениях Полярного Урала и Пай-Хоя.

В изученных породах установлены высокие концентрации As, Mo, Sb и W, в 2–15 раз превышающие величины средних содержаний этих элементов в верхней части континентальной земной коры. Повышенные относительно данного стандарта концентрации Co, Ni и Ge определены в карбонат-хлорит-кварцевых породах Собской площади; Co, Ni, Cu, Zn, Y, Ba и Pb – в кутнагоритовых породах Каро-название Силоваяхинской площади; Cu и Ge – в кварц-карбонатных породах Надэйхинского рудопроявления.

Нормирование концентраций редких элементов на алюминий показывает, что во изученных типах пород Sc, V, Rb, Zr, Nb, Hf, Th и U относятся к литогенным элементам, которые попадали в металлоносные отложения в составе обломочного материала. Избыточные концентрации относительно фонового уровня, характерного для обломочного материала, установлены для Li, Be, Cr, Co, Ni, Zn, Ge, As, Mo, Sb, W и Pb. Источники этих элементов могли быть следующие: специфический по составу обломочный или хемогенный материал (например, железистый); морская вода, из которой происходила гидрогенная сорбция элементов; биогенное карбонатное, кремнистое, фосфатное или углеродистое вещество; диагенетические поровые воды и гидротермальные растворы.

Результаты исследований показывают, что по геохимическим данным о содержании в породах редких элементов различать марганценозные отложения гидротермального и диагенетического происхождения не удается.

По особенностям распределения редкоземельных элементов, изученные марганцевые породы вполне сопоставимы с современными железомарганцевыми накоплениями диагенетического происхождения.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Е.В. Стариковой (ВСЕГЕИ) за предоставленный каменный материал для исследований и обсуждение полученных геохимических данных.

Работы выполнены с использованием аналитических возможностей ресурсных центров Санкт-Петербургского государственного университета “Рентгенодифракционных методов исследования”, “Микроскопии и микроанализа” и “Геомодель”, а также в Южно-

Уральского центра исследования минерального сырья (коллективного пользования) при Институте минералогии ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН в Миассе.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследования поддержаны РФФИ (проект № 16-05-00227) и выполнены в рамках государственной бюджетной темы Института минералогии ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН (№ госрегистрации АААА-А19-119061790049-3) и государственного задания, проект № 0330-201600015.

Работа выполнена при поддержке Правительства РФ (Постановление № 211 от 16.03.2013 г.), соглашение № 02.А03.21.0011.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Аникеева Л.И., Казакова В.Е., Гавриленко Г.М., Рашидов В.А.* Железо-марганцевые корковые образования западно-тихоокеанской переходной зоны // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. 2008. № 11. С. 10–31.
- Батулин Г.Н.* Рудные ресурсы океана // Литология и полез. ископаемые. 2000. № 5. С. 451–477.
- Батулин Г.Н.* Геохимия железо-марганцевых конкреций Финского залива, Балтийское море // Литология и полез. ископаемые. 2009. № 5. С. 451–467.
- Батулин Г.Н.* Вариации состава железомарганцевых конкреций Карского моря // Океанология. 2011. № 1. С. 153–161.
- Батулин Г.Н., Дубинчук В.Т.* О составе железомарганцевых конкреций Рижского залива (Балтийское море) // Океанология. 2009. № 1. С. 121–130.
- Брехунцов А.М., Островский Л.Я., Показаньев В.Н., Ильюшенков А.Я.* Марганцевоносность вулканогенно-осадочных и осадочных толщ Полярного Урала // Полярный Урал – стратегия освоения // Труды 2-ой Полярно-Уральской научно-практической конференции. Тюмень, Салехард, 2004. С. 57–67.
- Брусницын А.И.* Геохимия и модель формирования рудоносных отложений Парнокского железо-марганцевого месторождения (Полярный Урал) // Геохимия. 2013. № 8. С. 690–716.
- Брусницын А.И.* Парнокское марганцевое месторождение, Полярный Урал: минералогия, геохимия и генезис руд. СПбГУ: Институт наук о Земле, 2015. 116 с.
- Брусницын А.И., Старикова Е.В., Жуков И.Г.* Месторождения метаманганолитов Урала // Минералогия. 2016. № 3. С. 1–29.
- Брусницын А.И., Кулешов В.Н., Перова Е.Н., Зайцев А.Н.* Карбонатные железо-марганцевые метаосадки Собской площади Полярного Урала: условия залегания, состав, генезис // Литология и полез. ископаемые. 2017. № 3. С. 219–242.
- Брусницын А.И., Старикова Е.В., Игнатова М.В., Кулешов В.Н.* Рудопроявление Надэяхинское (Пай-Хой, Россия) как пример железо-марганцевых метаосадков в углеродистых доломитсодержащих сланцах // Литология и полез. ископаемые. 2019. № 2. С. 165–192.
- Геология и полезные ископаемые России. Запад России и Урал. Т. 1. Кн. 2. Урал. СПб.: Изд-во ВСЕГЕИ, 2011. 583 с.
- Дубинин А.В.* Геохимия редкоземельных элементов в океане. М.: Наука, 2006. 359 с.
- Емельянов Е.М.* Железо-марганцевый рудный процесс в Балтийском море // Литология и полез. ископаемые. 2011. № 3. С. 227–248.
- Зайкова Е.В.* Кремнистые породы офиолитовых ассоциаций (на примере Мугоджар). М.: Наука, 1991. 134 с.
- Колесник О.Н., Колесник А.Н.* Редкие земли и иттрий в железо-марганцевых конкрециях Чукотского моря // Литология и полез. ископаемые. 2015. № 3. С. 203–214.
- Костюк Б.Ф., Островский Л.Я., Пенчук В.Н., Ильюшенков А.Я.* Марганцевоносность Полярного Урала // Состояние марганцеворудной базы России и вопросы обеспечения промышленности марганцем // Тр. первой научно-технической конференции 12–14 мая 1999 г. Екатеринбург: ГНЦ РФ ОАО “Уральский институт металлов”, Российский марганец”, Изд-во АМБ, 2000. С. 74–91.
- Литогеодинамика и минералогения / Под ред. А.Д. Щеглова. СПб.: ВСЕГЕИ, 1998. 480 с.
- Микляев А.С.* Верхнедевонские отложения сланцевой зоны Пай-Хоя и перспективы их рудоносности // Геология девона Северо-Востока европейской части СССР // Тезисы докладов совещания (2–4 апреля 1991 г., Сыктывкар) / Под ред. В.С. Цыганко и др. Сыктывкар: Ин-т геологии Коми НЦ РАН, 1991. С. 52–53.
- Микляев А.С., Беляев А.А.* Верхнедевонские и нижнекаменноугольные отложения сланцевой зоны юго-восточного Пай-Хоя // Обоснование границ стратиграфических подразделений // Тр. Ин-та геологии КНЦ УрО РАН. Вып. 82. Сыктывкар, 1994. С. 27–34.
- Пучков В.Н.* Батиальные комплексы пассивных окраин геосинклинальных областей. М.: Наука, 1979. 260 с.
- Розанов А.Г., Волков И.И.* Донные осадки Кандалакшского залива Белого моря: марганцевый феномен // Геохимия. 2009. № 10. С. 1067–1085.
- Рой С.* Месторождения марганца. М.: Мир, 1986. 520 с.
- Силаев В.И.* Геохимия и минералогия карбонатного марганца на Полярном Урале // Литогенез и геохимия осадочных формаций Тимано-Уральского региона / Под ред. Я.Э. Юдовича, А.И. Елисеева. Сыктывкар: ИГ КНЦ УрО РАН, 1994. С. 60–70.
- Силаев В.И.* Механизмы и закономерности эпигенетического марганцевого минералообразования. Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 2008. 386 с.
- Старикова Е.В.* Минералогия родонитовых пород Силваяхинского проявления, Пай-Хой // Записки РМО. 2011. № 5. С. 76–93.
- Старикова Е.В.* Фаменская марганцевоносная формация Пай-Хоя // Литосфера. 2014. № 1. С. 58–80.

- Старикова Е.В., Завилейский Д.И.* Геологическая позиция и вещественный состав фаменских марганцевых руд Лемвинской зоны Пай-Хоя (на примере рудопроявлений Нижнесиловской группы) // Литология и полез. ископаемые. 2010. № 4. С. 383–400.
- Старикова Е.В., Кулешов В.Н.* Изотопный состав ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$) и генезис карбонатов фаменской марганценовой формации Пай-Хоя // Литология и полез. ископаемые. 2016. № 3. С. 233–252.
- Страхов Н.М., Штеренберг Л.Е., Калинин В.В., Тихомирова Е.С.* Геохимия осадочного марганцеворудного процесса. М.: Наука, 1968. 495 с.
- Хворова И.В.* Кремненакопление в геосинклинальных областях прошлого // Осадкообразование и полезные ископаемые вулканических областей прошлого. Т. 1 / Под ред. И.В. Хворовой. М.: Наука, 1968. С. 9–136.
- Школьник Э.Л., Жегалло Е.А., Батулин Г.Н. и др.* Исследование марганцевой и железомарганцевой минерализации в разных природных обстановках методами сканирующей электронной микроскопии. М.: Эслан, 2012. 471 с.
- Юдович Я.Э., Беляев А.А., Кетрис М.П.* Геохимия, минералогия и рудогенез марганца в черносланцевых отложениях Пай-Хоя // Рудообразование на Тимане и Севере Урала // Тр. Ин-та геологии Коми филиала АН СССР. Вып. 34. Сыктывкар, 1981. С. 54–72.
- Юдович Я.Э., Кетрис М.П., Мерц А.В., Беляев А.А.* Петрохимическая диагностика вулканогенных продуктов в черносланцевых отложениях Пай-Хоя // Геохимия. 1984. № 6. С. 868–882.
- Юдович Я.Э., Беляев А.А., Кетрис М.П.* Геохимия и рудогенез черносланцевых формаций Пай-Хоя. СПб.: Наука, 1997. 364 с.
- Юдович Я.Э., Шишкин М.А., Лютиков Н.В. и др.* Геохимия и рудогенез черных сланцев Лемвинской зоны Севера Урала. Сыктывкар: Пролог, 1998. 340 с.
- Юдович Я.Э., Кетрис М.П.* Геохимические и минералогические индикаторы вулканогенных продуктов в осадочных толщах. Екатеринбург: УрО РАН, 2010. 412 с.
- Юшкин Н.П., Куңц А.Ф., Тимонин Н.И.* Минерогения Пай-Хоя. Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 2007. 291 с.
- Bau M., Schmidt K., Koschinsky A. et al.* Discriminating between different genetic types of marine ferro-manganese crusts and nodules on rare earth elements and yttrium // Chem. Geol. 2014. V. 381. P. 1–9.
- Bonatti E., Kraemer T., Rydell H.* Classification and genesis of submarine iron–manganese deposits // Papers from a Conference on Ferromanganese Deposits on the Ocean Floor // Natl. Sci. Found. 1972. P. 149–166.
- Brusnitsyn A.I., Starikova E.V., Zhukov I.G.* Mineralogy of low grade metamorphosed manganese sediments of the Urals: Petrological and geological applications // Ore Geol. Rev. 2017. V. 85. P. 140–152.
- Fan Delian, Liu Tiebing, Ye Jie.* The process of formation of manganese carbonate deposits hosted in black shale series // Econ. Geol. 1992. V. 87. P. 1419–1429.
- Gutzmer J., Beukes N.J.* The manganese formation of the Neoproterozoic Penganga Group, India – revision of an enigma // Econ. Geol. 1998. V. 93. P. 1091–1102.
- Hein J.R., Koschinsky A., Halbach P. et al.* Iron and manganese oxide mineralization in the Pacific // Manganese Mineralization: Geochemistry and Mineralogy of Terrestrial and Marine Deposits / Eds K. Nickolson, J.R. Hein, B.Bühn, S. Dasgupta / Geol. Soc. Spec. Publ. Lond. 1997. V. 119. P. 123–138.
- Hein J.R., Schulz M.S., Dunham R.E. et al.* Diffuse flow hydrothermal manganese mineralization along the active Marian and southern Izu-Bonin arc system, western Pacific // JGR: Solid Earth. 2008. V. 113. B08S14. <https://doi.org/10.1029/2007/JB005432>
- Hein J.R., Mizell K., Koschinsky A., Conrad T.A.* Deep-ocean mineral deposits as a source of critical metals for high- and green-technology applications: comparison with land-based resources // Ore Geol. Rev. 2013. V. 51. P. 1–14.
- Josso P., Pelleter E., Pourret O. et al.* A new discrimination scheme for oceanic ferromanganese deposits high field strength and rare elements // Ore Geol. Rev. 2017. V. 87. P. 3–15.
- Konhauser K.* Introduction to geomicrobiology. Blackwell Publishing, 2007. 425 p.
- Li Y.-H., Schoonmaker J.E.* Chemical composition and mineralogy of marine sediments // Sediments, Diagenesis, and Sedimentary Rocks. Treatise on Geochemistry V. 7 / Ed. F.T. Mackenzie. Oxford: Elsevier-Pergamon, 2003. P. 1–35.
- Maynard J.B.* Manganiferous sediments, rocks and ores // Sediments, Diagenesis, and Sedimentary Rocks. Treatise on Geochemistry. V. 7 / Ed. F.T. Mackenzie. Oxford: Elsevier-Pergamon, 2003. P. 289–308.
- Munteanu M., Marincea S., Kasper H.U. et al.* Black chert-hosted manganese deposits from the Bistritei Mountains, Eastern Carpathians (Romania): petrography, genesis and metamorphic evolution // Ore Geol. Rev. 2004. V. 24. P. 45–65.
- Nicholson K.* Contrasting mineralogical-geochemical signatures of manganese oxides: guides to metallogenesis // Econ. Geology. 1992. V. 87. P. 1253–1264.
- Polgari M.* Model of formation of the carbonatic manganese ore of Urkut // Publ. Lab. Geochem. Res. Hung. Acad. Sci., Budapest. 1993. P. 109–128.
- Rantitsch G., Melcher F., Meisel Th., Rainer Th.* Rare earth, major and trace elements in Juarassic manganese shales of the Northern Calcareous Alps: hydrothermal versus hudsonian origin of stratiform manganese deposits // Mineralogy and Petrology. 2003. V. 77. P. 109–127.

**Name of Article: Geochemistry of Rare and Rare-Earth Elements
in the Manganese-rich Metasediments of Polar Ural Mountains and Pay-Khoy Ridge**

A. I. Brusnitsyn^{1, #}, I. G. Zhukov^{2, 3, ##}, E. F. Letnikova^{4, ###}

¹*St. Petersburg State University, Universitetskaya emb. 7/9, St. Petersburg, 199034 Russia*

²*Institute of Mineralogy of the Southern Ural Federal Scientific Center of Mineralogy and Geoecology Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Miass of Chelyabinsk region, 456304 Russia;*

³*Branch in Miass the Southern Ural State University, July 8 str. 10a, Miass of Chelyabinsk region, 456304 Russia*

⁴*Institute of Geology and Mineralogy of the Siberian Branch of the Russian Academy of Science, Academician Koptyuga ave. 3, Novosibirsk, 630090 Russia*

[#]*e-mail: brusspb@yandex.ru*

^{##}*e-mail: igorzhukov2009@yandex.ru*

^{###}*e-mail: efletnik@igm.nsk.ru*

Received October 31, 2018; revised November 22, 2018; accepted July 22, 2019

Data on the concentrations of rare and rare-earth elements in the Devonian manganese-rich metasediments of Polar Ural and Pay-Khoy Ridge are provided. It is shown that Sc, V, Rb, Zr, Nb, Hf, Th and U belong to the elements delivered during metal-bearing sediments as a part of detrital material. Superfluous concentration of rather background detrital material are established for Li, Be, Cr, Co, Ni, Zn, Ge, As, Mo, Sb, W and Pb. Could be sources of these elements: specific detrital or chemical material (for example, ferriferous), sea water (hydrogene sorption of elements), biogenous substance (carbonate, siliceous, phosphatic, carbonaceous), diagenetical pore waters and hydrothermal solutions. On the concentrations of rare-earth elements the studied deposits are comparable to modern ferromanganese sediments of diagenetical origin.

Keywords: manganese rocks, geochemistry of ore-bearing deposits.