*Записки Ленинградского ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени горного института им. Г. В. Плеханова, т. LXV, вып. 2, 1973 г.*

# О РАСПРЕДЕЛЕНИИ МАРГАНЦА В КАЛЕДОНСКИХ ГРАНИТОИДАХ СЕВЕРНОГО КАЗАХСТАНА

*Ю. Б. Марин*

В статье рассматриваются особенности распределения и поведения марганца в генетически связанной серии каледонских гранитоидов Северного Казахстана, объединяющей три интрузивных комплекса [6]: средне-верхнеордовикский—крыккудукский (гранодиориты), нижнедевонский—боровской (нормальные биотитовые граниты) и среднедевонский—балкашинский (лейкократовые и аляскитовые граниты). В каждом комплексе, в соответствии с представлениями В. С. Коптева-Дворникова [11], выделены породы главной, дополнительной и жильной фаз.

Фактическим материалом для проведения исследования послужили полные и частные химические анализы, полученные в процессе работ на указанных массивах и имеющиеся в работах других исследователей [см. 8], а также значительное число полуколичественных спектральных анализов.

Анализ распределения марганца в каледонских гранитоидах Северного Казахстана достаточно определенно свидетельствует о том, что гранитоиды разных массивов, относимых к одному интрузивному комплексу, характеризуются тождественными содержаниями марганца. Среднее содержание MnO для гранодиоритов, кварцевых диоритов и других разностей крыккудукского комплекса составляет 0,08%, для биотитовых гранитов боровского комплекса 0,055%, лейкократовых гранитов балкашинского комплекса 0,04%. Среднее значение MnO для каледонских гранитоидов Северного Казахстана с учетом распространенности различных комплексов составляет 0,06%, а для гранитных комплексов (боровского и балкашинского) 0,05%. Последняя цифра совпадает с величиной содержания MnO, приводимой С. П. Соловьевым [15] для гранитов Казахстана.

Для суждения об особенностях распределения химического элемента в тех или иных геологических образованиях полезно знать закон распределения этого элемента с оценкой статистических параметров [13, 17]. Поэтому интересно рассмотреть особенности распределения марганца в гранитоидах разных интрузивных комплексов именно с этих позиций, тем более что подобных данных в литературе очень мало [1, 13, 16]. Результаты статистического изучения распределения содержаний MnO в гранитоидах Северного Казахстана приведены ниже.

Крыккудукский комплекс. Объем геохимической выборки $n$* включает 50 проб. Среднеарифметическое содержание $\bar{x}=0{,}08$; выборочная дисперсия $S^2=0{,}00114$; среднее квадратичное отклонение $S=0{,}034$; коэффициент вариации $V=42{,}5$. Ошибка $\bar{x}$ при 5%-ном уров-

* Считается, что для получения достаточно надежных параметров распределения выборка должна включать не менее 30 проб [16, 17].

не значимости $\lambda_{5\%} = \pm 0{,}009$, т. е. $\bar{x} = 0{,}08 \pm 0{,}009$. Для определения закона распределения вычисляли ассиметрию $A$, эксцесс $E$ распределений и их стандартные отклонения $\sigma_A$ и $\sigma_E$; $A = -0{,}368$; $\sigma_A = 0{,}346$; $E = -0{,}67$; $\sigma_E = 0{,}692$; $\frac{|A|}{\sigma_A} = 1{,}06 < 3$; $\frac{|E|}{\sigma_E} = 0{,}94 < 3$, т. е. распределение MnO в гранитоидах крыккудукского комплекса вполне согласуется с нормальным законом [3, 13]. И, наконец, отметим, что максимальное граничное содержание $x_{макс}$ MnO в гранитоидах крыккудукского комплекса составляет 0,16% (с вероятностью 0,01 для граничного значения).

Боровской комплекс: $n = 100$; $\bar{x} = 0{,}055$; $S^2 = 0{,}000258$; $S = 0{,}016$; $V = 29{,}1$; $\lambda_{5\%} = \pm 0{,}003$; $\bar{x} = 0{,}55 \pm 0{,}003$; $A = 0{,}488$; $\sigma_A = 0{,}243$; $\frac{|A|}{\sigma A} = 2{,}0 < 3$; $E = -0{,}39$; $\sigma_E = 0{,}486$; $\frac{|E|}{\sigma_E} = 0{,}8 < 3$, т. е. распределение определяется нормальным законом. Для проверки правдоподобия гипотезы о нормальном распределении MnO в биотитовых гранитах боровского комплекса был использован критерий Пирсона $\chi_2$ [3,13]. Вычисленное значение $\chi^2$, равное 1,25, не превышает допустимого при заданном уровне значимости $\chi^2_{5\%}$ (9,49), а поэтому гипотеза о нормальном распределении MnO подтверждается. Пределы колебания содержаний MnO в гранитах боровского комплекса, вычисленные с вероятностью 0,01 для граничных значений, таковы:

$$x_{макс} = 0{,}093; \qquad x_{мин} = 0{,}017.$$

Балкашинский комплекс: $n = 200$; $\bar{x} = 0{,}04$; $S^2 = 0{,}0002$; $S = 0{,}014$; $A = -0{,}71$; $\sigma_A = 0{,}173$; $E = 0{,}72$; $\sigma_E = 0{,}346$;

$$\frac{|A|}{\sigma_A} \simeq 4 > 3, \quad \frac{|E|}{\sigma_E} \simeq 2{,}0 < 3,$$

т. е. гипотеза о нормальном распределении MnO в лейкократовых и аляскитовых гранитах балкашинского комплекса должна быть отвергнута. Проверка показала, что распределение MnO в породах этого комплекса согласуется с логнормальным законом, причем основные параметры распределения следующие: $\overline{\lg x} = -1{,}45$ (соответствует $x = 0{,}0365$); $S^2_{\lg x} = 0{,}0718$; $S_{\lg x} = 0{,}27$; $V = 18{,}8\%$. Пределы колебаний MnO в гранитах балкашинского комплекса, вычисленные с вероятностью 0,01 для граничных значений, таковы: $x_{макс} = 0{,}075$; $x_{мин} = 0{,}008$.

Рассмотрев некоторые особенности распределения MnO в гранитоидах трех интрузивных комплексов, можно констатировать следующее.

1. Законы распределения MnO в гранитах разных комплексов различны.

2. По своим средним значениям гранитоиды разных комплексов довольно ощутимо отличаются друг от друга. Для оценки существенности этих различий между гранитоидами боровского и крыккудукского комплекса (граниты балкашинского комплекса отличаются от них законом распределения) было проведено сравнение выборок [3, 13]. Дисперсии содержаний сравнивались с помощью критерия Фишера

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2} = \frac{0{,}0014}{0{,}000258} = 4{,}42.$$

Для 5%-ного уровня значимости F равно 1,48, т. е. $F > F_{5\%}$ и расхождение между дисперсиями значащее. Поскольку разнородность выборок считается достоверно доказанной, если доказана существенность различий дисперсий и средних содержаний [13], приводим результаты сравнения средних содержаний, проведенного при помощи критерия Стьюдента

$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{\sqrt{\frac{S_1^2}{n_1} + \frac{S_2^2}{n_2}}} \simeq 5{,}0 > 1{,}96 \quad (t_{5\%}),$$

т. е. различие между средними содержаниями должно считаться существенным (при 5%-ном уровне значимости).

3. Наблюдается закономерное уменьшение содержания марганца от крыккудукского к более молодому балкашинскому комплексу (в этом же направлении происходит увеличение кислотности — имеется в виду содержание $SiO_2$ в породах). На диаграмме (рис. 1) нанесены средние значения MnO для пород каледонских гранитоидных комплексов и докаледонского златогорского комплекса основных пород. Рассмотрение графика показывает, что все три точки каледонских комплексов ложатся на одну прямую, а точка златогорского комплекса остается в стороне. Это, наряду с другими данными, как бы подчеркивает генетическое родство гранитоидных каледонских комплексов и «чуждость» их, в том числе и гранодиоритового крыккудского комплекса, по отношению к производным базальтовой магмы.

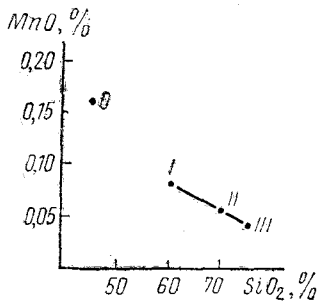



Рис. 1. Средние содержания MnO в породах разных интрузивных комплексов
*0* — основные породы златогорского комплекса; I—III — гранитоиды: I — крыккудукского комплекса; II — боровского; III — балкашинского

4. От крыккудукского к балкашинскому комплексу происходит постепенное закономерное уменьшение дисперсии и коэффициента вариации содержаний MnO. Наиболее высокие значения дисперсии и коэффициента вариации характерны для гибридизированных разностей. В пределах гранитных интрузивных комплексов породы главной и дополнительной фаз характеризуются в общем сходными содержаниями MnO, в то время как жильные разности несколько обеднены марганцем (табл. 1).

*Таблица 1*

**Содержание MnO в породах различных фаз и комплексов гранитоидов Северного Казахстана**

| Комплекс | Фаза | Порода | Количество проб | $SiO_2$, % | MnO, % | $\frac{1000\ MnO}{\Sigma\ Fe}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Крыккудукский | I | Габбро-диориты, диориты (гибридная фация) | 8 | 54,60 | 0,10 | 12,5 |
| | | Гранодиориты | 20 | 63,58 | 0,07 | 14,5 |
| | | Среднее* | 28 | 60,90 | 0,08 | 14,0 |
| Боровской | I | Крупнозернистые биотитовые граниты | 8 | 69,00 | 0,055 | 17,1 |
| | II | Среднезернистые биотитовые граниты | 45 | 70,90 | 0,055 | 17,0 |
| | III | Мелкозернистые биотитовые граниты | 2 | 71,80 | 0,04 | 17,0 |
| | | Среднее* | 55 | 69,95 | 0,055 | 17,0 |
| Балкашинский | I | Крупнозернистые лейкократовые граниты | 28 | 74,00 | 0,045 | 26,8 |
| | II | Среднезернистые лейкократовые граниты | 42 | 75,03 | 0,04 | 27,5 |
| | III | Мелкозернистые лейкократовые граниты | 30 | 75,80 | 0,035 | 28 |
| | | Среднее* | 100 | 75,00 | 0,040 | 17 |

* При определении среднего содержания учитывалась площадь распространения.

Остановимся на особенностях распределения марганца в породах различных комплексов в зависимости от содержания в них кремнезема. Анализ диаграммы (рис. 2) показывает, что между содержанием $SiO_2$ и MnO в породах всех трех комплексов существует довольно четкая обратная корреляционная зависимость, характер ее близок к линейной. Подобный характер зависимости уже давно был подмечен В. И. Вернадским [4], В. М. Гольдшмидтом [12] и другими исследователями. Небезынтересно отметить, что содержание MnO в породах разных комплексов с одинаковым содержанием $SiO_2$ различно, причем наиболее высокие содержания характерны для более поздних разностей.

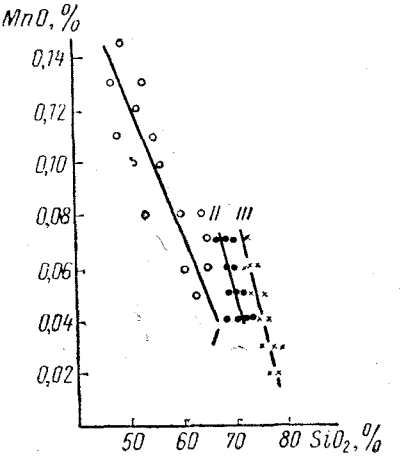



Рис. 2. Характер распределения марганца в гранитоидах каледонских интрузивных комплексов Северного Казахстана

I — крыккудукского комплекса; II — боровского; III — балкашинского

Многими исследователями [2, 4] отмечалось существование закономерной связи между содержанием в изверженных породах железа и марганца. Построенные графики (рис. 3) отчетливо свидетельствуют о том, что в лейкократовых гранитах балкашинского комплекса корреляционная зависимость между железом * и марганцем приближается к прямой пропорциональной зависимости. В гранитоидах боровского и крыккудукского комплексов также обнаруживается существование прямой корреляционной зависимости между марганцем и железом, но на диаграмме им отвечают кривые, указывающие на тенденцию относительного обеднения марганцем пород с высоким содержанием железа. Выборочные коэффициенты корреляции $r$ между марганцем и железом составляют для крыккудукского комплекса ~0,8, боровского ~0,84 и балкашинского ~96 (значения $r$ достоверны с вероятностью 0,99).

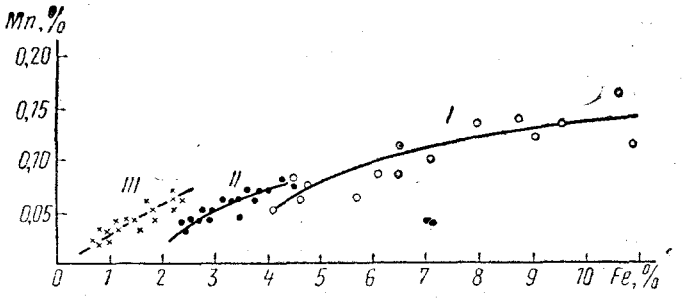



Рис. 3. Характер корреляционной зависимости между марганцем и железом в гранитоидах интрузивных комплексов

I — крыккудукского; II — боровского; III — балкашинского

На рис. 4 нанесены усредненные цифры Mn/Fe в гранитоидах всех трех комплексов. На графике видно, что в породах крыккудукского и боровского комплексов с повышением кислотности это отношение возра-

* Имеется в виду суммарное железо $Fe=Fe^{2+}+Fe^{3+}$.

стает весьма незначительно, а для пород балкашинского комплекса остается примерно постоянным. Причем следует отметить, что для рассматриваемых интрузивных комплексов значения Mn/Fe ощутимо различны. Возрастание величины Mn/Fe в более молодых образованиях (поздних дифференциатах) объясняется для рассматриваемых комплексов более быстрым уменьшением в этом направлении содержания железа, чем марганца. Поскольку Mn/Fe имеет определенное довольно постоянное значение для гранитоидов каждого интрузивного комплекса, можно присоединиться к мнению И. И. Абрамовича и др. [2] о возможности использования отношения Mn/Fe в качестве дополнительного петрохимического критерия принадлежности тех или иных пород к определенному интрузивному комплексу.

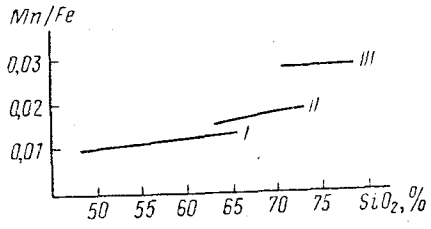



Рис. 4. Соотношение Mn/Fe и $SiO_2$ в гранитоидах интрузивных комплексов

I — крыккудукского; II—боровского; III — балкашинского

Марганец является типичным рассеянным компонентом магм, так как собственных минералов в изверженных породах не образует. В. М. Гольдшмидтом [12], В. С. Соболевым [14] и А. Н. Заварицким [6] показано, что основная масса марганца в изверженных породах связана с минералами, содержащими железо (роговой обманкой, биотитом, магнетитом), где $Mn^{2+}$ замещает $Fe^{2+}$ (Гольдшмидт указывает на возможность замещения $Mn^{2+}$ и $Mn^{4+}$ трехвалентного железа). С другой стороны, В. С. Соболев [14] и В. В. Щербина [18], анализируя ряд $Mg^{2+}$ (0,78Å) — $Fe^{2+}$ (0,83Å) — $Mn^{2+}$ (0,91Å) — $Ca^{2+}$ (1,06Å) и указывая на пары $Mg^{2+}$ —$Fe^{2+}$ и $Fe^{2+}$ —$Mn^{2+}$, как на примеры совершенного изоморфизма, а $Mn^{2+}$ —$Mg^{2+}$ — несовершенного, отмечают, что для пары $Mn^{2+}$ $Ca^{2+}$ изоморфизм приближается к совершенному. Учитывая это, можно предполагать изоморфное вхождение $Mn^{2+}$ в плагиоклазы, что и было показано в работах Д. Брея, С. Р. Нокколдса и Р. А. Митчелла [12].

В гранитоидах рассматриваемых комплексов те или иные содержания MnO установлены в калиевом полевом шпате, плагиоклазе, роговой обманке, биотите, магнетите, апатите, сфене, ильмените, цирконе, т. е. практически во всех минералах, за исключением кварца. Незначительные количества в породах последних четырех минералов позволяют не учитывать их при изучении общего баланса MnO в гранитоидах и распределения марганца по различным минералам гранитоидов всех трех комплексов. Полученные результаты сведены в табл. 2, составленную с использованием наших данных и данных А. М. Подольского [10], М. И. Толстого [16], В. Ф. Морковкиной [9] и других авторов. Анализ табл. 2 позволяет указать на следующие небезынтересные моменты.

1. Количество MnO, приходящееся на долю того или иного минерала (за исключением калиевого полевого шпата), в гранитоидах разных комплексов различно.

2. В гранитоидах крыккудукского комплекса MnO примерно в равных количествах сосредоточен в четырех минералах, в этих же минералах сосредоточена и основная масса марганца в гранитах боровского комплекса (но доли более отличны), а в лейкократовых гранитах более 80% MnO связано в одном минерале — биотите. Принимая это во внимание, как будто бы можно с позиций Д. А. Родионова [13] и М. И. Толстого [17] объяснить согласованность распределения марган-

да с нормальным законом в гранитоидах крыккудукского и боровского комплекса и с логнормальным в гранитах балкашинского.

*Таблица 2*

**Распределение MnO в минералах гранитоидов и количества марганца, приходящиеся на эти минералы в породах разных комплексов**

| Минералы | Количество MnO, % | | |
|---|---|---|---|
| | В минералах | Приходящееся на долю данного минерала | |
| | | в породе | к общему содержанию в породе |
| **Крыккудукский комплекс** | | | |
| Калишпат | 0,006—0,01 | 0,01 | 1 |
| Плагиоклаз | 0,01—0,08 | 0,005—0,04 | 26 |
| Роговая обманка | 0,1—0,4 | 0,01—0,04 | 34 |
| Биотит | 0,1—0,4 | 0,01—0,03 | 25 |
| Магнетит | 0,3—0,8 | 0,006—0,016 | 12 |
| Вторичные и акцессорные | — | 0,001—0,002 | 2 |
| **Боровской комплекс** | | | |
| Калишпат | 0,003—0,008 | 0,001—0,003 | 3 |
| Плагиоклаз | 0,008—0,06 | 0,003—0,020 | 20 |
| Роговая обманка | 0,1—0,3 | 0,002—0,008 | 10,5 |
| Биотит | 0,2—0,6 | 0,012—0,036 | 45 |
| Магнетит | 0,3—0,9 | 0,006—0,016 | 19 |
| Вторичные и акцессорные | — | 0,001—0,002 | 2,5 |
| **Балкашинский комплекс** | | | |
| Калишпат | 0,001—0,006 | 0,0005—0,003 | 5 |
| Плагиоклаз | 0—0,008 | 0—0,001 | 2 |
| Роговая обманка | — | — | — |
| Биотит | 0,3—1,5 | 0,015—0,04 | 82 |
| Магнетит | 0,3—1 | 0,002—0,007 | 8 |
| Вторичные и акцессорные | — | 0,001—0,002 | 3 |

3. Довольно характерно возрастание содержания марганца в плагиоклазах — от более кислого балкашинского в более основному крыккудукскому комплексу и обратный ход изменения содержаний марганца в биотитах. О подобной закономерности (при сравнении гранодиоритов и гранитов) сообщали Д. Брей, С. Р. Нокколдс и Р. Л. Митчелл [12], причем для плагиоклазов это объясняется возрастанием их основности и соответствующим увеличением содержания CaO. После опубликования работы В. В. Щербины [18] о зависимости изоморфных замещений в группе $Mg^{2+}$—$Fe^{2+}$—$Mn^{2+}$—$Ca^{2+}$ от давления, нам кажется необходимым обратить внимание на анализ различий содержаний MnO в указанных минералах и с позиции влияния разных условий глубинности образования гранитоидов разных комплексов. Среди рассматриваемых комплексов гранитоидов бóльшие глубины формирования (бóльшие давления) характерны для пород крыккудукского комплекса, меньшие (соответственно и меньшее давление) — для балка-

шинского комплекса. Учитывая представления В. В. Щербины [18] о том, что с увеличением давления в железистых минералах количество марганца уменьшается (при возрастании содержания ближайшего по размеру катиона магния), а в кальциевых минералах наоборот, находим дополнительное возможное объяснение отмеченной выше закономерности.

## Выводы

1. В генетически связанной серии каледонских гранитоидов Северного Казахстана содержание марганца закономерно понижается от ранних к поздним членам магматической серии. Выделенные интрузивные комплексы и их фазы характеризуются достаточно выдержанным для пород различных массивов содержанием марганца. Среднее содержание марганца, вычисленное с учетом распространенности пород, равно 0,06% в каледонских гранитоидах Северного Казахстана и 0,05% в гранитных комплексах. Эти цифры близки к среднему содержанию марганца, выведенному А. П. Виноградовым [5] для гранитоидов, и ощутимо больше рекомендованных значений марганца (0,03%) в стандартном граните G—1.

2. Распределение MnO в гранитоидах крыккудукского и боровского комплексов согласуется с нормальным законом, а в гранитах балкашинского — с логнормальным. Величины дисперсии и коэффициентов вариации содержания MnO от более древнего к более молодому (и кислому) комплексу закономерно уменьшаются. Самые высокие значения этих параметров характерны для наиболее гибридизированных разностей.

3. В гранитоидах всех трех комплексов устанавливается довольно четкая обратная корреляционная зависимость между $SiO_2$ и MnO и прямая — между марганцем и железом. Гранитоиды разных комплексов имеют различные (но примерно постоянные в породах каждого комплекса) величины Mn/Fe, что может быть использовано при расчленении и корреляции гранитоидов.

4. В гранитоидах крыккудукского и боровского комплексов основная масса MnO связана с четырьмя минералами (плагиоклазом, роговой обманкой, биотитом и магнетитом), а в гранитах балкашинского — лишь с одним биотитом.

## ЛИТЕРАТУРА


1. Абрамович И. И., Высокоостровская Е. Б., Дорофеева Э. Ф. Марганец в магматических породах Алтае-Саянской области. Геохимия, 1963, № 7.
2. Абрамович И. И., Высокоостровская Е. Б., Дорофеева Э. Ф. О марганец-железном отношении в магматических горных породах. Геохимия, 1963, № 11.
3. Вандер Варден Б. Л. Математическая статистика. ИЛ, 1960.
4. Вернадский В. И. Очерки геохимии. Изд-во АН СССР, 1934.
5. Виноградов А. П. Средние содержания химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры. Геохимия, 1962, № 7.
6. Заварицкий А. Н. Введение в петрохимию изверженных горных пород. Изд-во АН СССР, 1950.
7. Кабанова Е. С. Химический состав стандартных образцов гранита (G-I) и диабаза (W-I) и методы их определения. — В сб.: Итоги науки. Геохимия. Минералогия. Петрография. 1963—1964. Изд. ВИНИТИ, 1965.
8. Марин Ю. Б. О некоторых особенностях распределения и поведения титана в каледонских интрузивных комплексах Северного Казахстана. Геохимия, 1966, № 1.
9. Морковкина В. Ф. Химические анализы изверженных горных пород и породообразующих минералов. Наука, 1964.
10. Подольский А. М. Геохимические и минералогические признаки ниобиеносных гранитов на примере некоторых массивов северо-западной части Центрального Казахстана. — В сб.: Металлогеническая специализация магматических комплексов. Недра, 1964.
11. Принципы геологического картирования интрузивных и эффузивных формаций. Под ред. Г. Д. Афанасьева. Госгеолтехиздат, 1960.

12. Редкие элементы в изверженных горных породах и минералах. Под ред. А. П. Виноградова. ИЛ, 1952.
13. Родионов Д. А. Функции распределения содержаний элементов и минералов в изверженных горных породах. Наука, 1964.
14. Соболев В. С. Введение в минералогию силикатов. Изд. Львовск. ун-та, 1949.
15. Соловьев С. П. Распределение магматических горных пород в СССР. Госгеолтехиздат, 1952.
16. Толстой М. И. Некоторые вопросы методики и оценки металлоносности геологических образований. Изд. Киевск. ун-та, 1964.
17. Толстой М. И., Остафийчук И. М. О вариационно-статистической обработке результатов изучения вещественного состава горных пород. Разведка и охрана недр, 1962, № 5.
18. Щербина В. В. Зависимость изоморфных замещений от давления. Геохимия. 1965, № 5.