Особенности минерального и химического составов Северо-Западного рудопоявления марганца в районе Хайфельда, ЮАР

А.Н.ЕВДОКИМОВ, Б.Л.ПХАРОЕ ✉

Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия

Как цитировать эту статью: Евдокимов А.Н. Особенности минерального и химического составов Северо-Западного рудопоявления марганца в районе Хайфельда, ЮАР / А.Н.Евдокимов, Б.Л.Пхарое // Записки Горного института. 2021. Т. 248. С. 195-208. DOI: 10.31897/PMI.2021.2.4

Аннотация. Северо-Западное рудопоявление марганца расположено на удалении от традиционных районов добычи в новом марганценосном районе Южно-Африканской республики, в пределах района Хайфельд, на площади фермерских хозяйств: Бухансвейл 61 IQ, Вельтевреден 517 JQ, Реностерхук 343 JP и Кафферскрааль 306 JP. Полученные данные по геологии этого рудопоявления представляют интерес для разработки критериев поиска аналогичных руд на северо-западе ЮАР. Здесь руда встречается в виде порошкообразного марганцевого вада, марганцевых конкреций и корок, приуроченных к карстовым структурам на верхней части разреза доломитов. Для характеристики рудопоявления были изучены минеральный и химический составы руды методами рентгеновской дифрактометрии, растровой электронной микроскопии и рентгеновской флуоресценции. Приведены результаты изучения состава марганцевой руды по площади и на глубину распространения. Установлены области развития карстового процесса, который вызвал увеличение локальной мощности рудного тела. Результаты изучения минерального и химического составов руд свидетельствуют об их гипергенном генезисе. Главные рудные минералы: криптомелан, литиофорит, пиролюзит, голландит и романехит, примесные компоненты: Ba, Ce, Co, La, Ni, Cr, Zn и V.

Ключевые слова: марганцевые руды; зона гипергенеза; ЮАР; район Хайфельд

Введение. В северо-западной провинции Южно-Африканской Республики было открыто новое рудопоявление марганца, локализованное в верхней части коры выветривания неоархейских марганценосных доломитов Мальманийской подгруппы Трансваальской супергруппы [16, 17, 23]. Руда встречается в виде марганцевых конкреций, вада и корок [14]. На площади рудопоявления развиты карстовые процессы, которые и определили рельеф нижней границы рудной залежи с Мальманийскими доломитами. Марганцевый вад образует часть базального сапролита, сохранившегося в карстовых структурах верхней части разреза выветрелых доломитов (рис.1).

Марганцевые конкреции приурочены к аллювиальной части рудного разреза Westwits alluvium, перекрывающей сапролит с резким эрозионным контактом, характерным для эрозии поверхности Африканской-I, вызванной региональным априфтом в это время. Состав и другие характеристики марганцевой руды Северо-Западного рудопоявления до сих пор остаются малоизученными. В частности, неизвестны механизмы формирования марганценосных осадков, геохимические и минералогические особенности их состава [24, 25].

Целью статьи является изучение особенностей минерального и химического состава руд современными аналитическими методами. Рудные минералы характеризуются высоким валентным состоянием марганца (Mn^{+4}). Они в значительном количестве содержат изоморфные примеси микро- и редкоземельных элементов (РЗЭ) [1, 18, 27]. Насыщение руды РЗЭ вызвало интерес к ее минералогическому составу и геохимическим характеристикам. Поэтому выполненные исследования посвящены изучению минерального и химического составов рудопоявления Северо-Западное на приборной базе аналитического центра Санкт-Петербургского горного университета.

Геологическое строение рудопоявления. Район Хайфельд расположен на севере Кратона Каапвааль. Он в основном сложен мощной неоархейской карбонатной толщей Мальманийской подгруппы и немногочисленными прослоями кварцитов серии Черного Рифа. Состав отложений Трансваальской супергруппы, к которой относится Мальманийская подгруппа, свидетельствует о существовании внутрикратонического бассейна. Возможной причиной его образования является просадка подстилающих отложений Вентерсдорпской супергруппы под термальным воздействием мантийных плюмов [21].

Рис.1. Геологическое строение (а) и разрез Северо-Западного рудопроявления Мп, ЮАР (б)

1 – разведочные шурфы; 2 – палеодолины; 3 – разломы; 4 – алевролит (P_1); 5 – марганценовые доломиты серии Мальмани (Ar_2^m); 6 – кварцит из свиты Черного Рифа (Ar_1); 7 – алевролит с прослоями песчаников (Ar_1); 8 – золотонесные конгломераты с прослоями песчаников (Ar_1); 9 – несортированные терригенные отложения, конгломераты и песчанники (Ar_1); 10 – элементы залегания; 11 – карстовые воронки (P); глубина 6-20 м; 12 – рудники – места разработки месторождений; 13 – точки отбора проб; 14 – разведочные шурфы; 15 – марганцевые конкреции (N); 16 – порошкообразный марганцевый вад с прослоем глины ($K_2?$); 17 – марганценовый доломит серии Мальмани (Ar_2^m)

Известно, что в районе Хайфельд оксидная марганцевая минерализация приурочена к обширным древним эрозионным поверхностям – к Африканской-I и Африканской-II, которые образовались в постгондванское время в позднем мелу [4, 32-34].

Тектоническое строение района определяется развитием грабен-индуцированных депрессий и эродированных горстов [6]. Средний уровень поверхности составляет 1550 м над уровнем моря. Рельеф образован древней третичной системой речных палеодолин, расположенных веерообразно. Палеодолины сложены аллювиальными отложениями, обрамляющими предполагаемый водораздел [10, 13]. Водораздел проходит между реками, впадающими в Индийский и Атлантический океаны, и простирается от Йоханнесбурга до Лихтенбурга [8, 22, 28]. Этот палеоводораздел представляет собой реликт выветрившейся древней постгондванской суши района Хайфельда и состоит из неоархейских марганценовых карбонатов, марганцевых конкреций, возможно, стяжений и вада, а также выходов на поверхность кварцитов [5, 14, 15] (рис.2).

Тектоно-магматические события в районе определяются наличием протерозойских магматических интрузий и, в меньшей степени, ударным метаморфизмом пород, вызванным падением метеорита Вредефорт [13]. Взбросы, формирующие грабеновые структуры, проявлены на сейсмическом профиле Rz-256, проходящем через карбонатную платформу Мальманийской подгруппы Ar_2^m (рис.3).

Методика исследования. Геолого-разведочные работы, результаты которых дали материал для выполнения представленных исследований, были выполнены в районе Хайфельда северо-западной провинции Южной Африки. Была намечена разведочная сеть, состоящая из 70 разведочных шурфов, пересекающих минерализованные тела. На первой стадии исследования было изучено 30 образцов из пяти разведочных скважин (рис.4). Для исследования пород и минералов под микроскопом в поляризационном и отраженном свете было подготовлено 20 шлифов и 15 аншлифов. В ходе подготовки материала образцы руды сначала промывали дистиллированной водой и сушили в печи примерно 24 ч. Части образца были отрезаны алмазной пилой, приклеены на предметные стекла и гладко отшлифованы с использованием более мелкой абразивной крошки до толщины 30 мкм (шлифы). Толстые срезы рудных образцов склеивались в чашках диаметром 22 мм и высотой 10 мм. Они были дополнительно отполированы до желаемой гладкости поверхности аншлифа. Этот метод предполагал использование интерференционной цветовой диаграммы Мишеля – Леви.

Резка и подготовка образцов к аналитическим работам выполнялась при помощи приборов: Struers (Secotom-10), Struers (Accutom-50).

Идентификация минеральных фаз и фазовых соотношений проводилась на рентгеновском дифрактометре XRD 6000 Shimadzu в Центре коллективного пользования (ЦКП) Санкт-Петербургского горного университета. Для выявления морфологических и структурно-химических свойств образцов использовались методы оптической и электронной микроскопии 20 шлифов и 15 аншлифов (табл.1). Петрографические исследования проводились в проходящем и отраженном свете на микроскопе Olympus BX-51. Морфологически различающиеся образцы исследовались на растровых электронных микроскопах JSM-6460LV и JSM-7001F в режимах

Рис.2. Полевые фотографии: вид исследуемой территории (а), геологический разрез (б) и образцы марганцевых конкреций (в)

1 – выветрелый марганценосный доломит; 2 – марганцевый вад с прослоем глин; 3 – марганцевые конкреции в аллювиальных отложениях

Рис.3. Геологическая карта основных архейских стратиграфических единиц Кратона Каапвааль по работе [7] (а), сейсмический профиль Rz-256 (б)

1 – минерализация Au; 2 – базальный слой вулканогенно-осадочных пород (группа Волькберга, Ar₂); 3 – пред-Трансваальская платформа (Ar₁) (супергруппыПонгола, Хейс, Витватерсранд и Вентерсдорп последовательность); 4 – архейские граниты (Ar₁²); 5 – архейские зеленокаменные пояса (Ar₁¹); 6 – марганцевые месторождения Калахари и Постмасбург (Pr₁¹); 7 – оруденение Mn; 8 – гранитные и метаморфические комплексы Намаква (K₁); 9 – обломочные осадочные единицы верхней части разреза (Претория и Постмасбург, T₂); 10 – карбонатные отложения (группы Чуниспоорт и Кембеллранд-Грикватаун, Ar₂); 11 – граница Северо-Западного рудопроявления марганца, представленного в настоящем исследовании; 12 – местоположение шахты General Nice Mine; 13 – сейсмические профили, проходящие через Малманскую карбонатную платформу; 14 – кварцит серии Черного Рифа (Ar₁³); 15 – вулканические породы Вентерсдорп (Ar₂²); 16 – граниты, гнейсы фундамента (Ar₁¹); 17 – разломы; 18 – марганценозные доломиты (Ar₂^m) [31]

вторичных электронов и композиционного контраста. Химические анализы проводились с помощью рентгенофлуоресцентной спектрометрии на спектрометре XRF MagiFast OCP-MS. Микроскопы были оснащены энергодисперсионными спектрометрами X-Act и X-MAX80 соответственно. Анализ результатов выполнен в ЦКП Санкт-Петербургского горного университета.

Анализы 31 примесного элемента (табл.2) в 22 рудных образцах были проведены на квадрупольном масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой (IC-PMS) PerkinElmer NexioN 300X в Университете Йоханнесбурга. На основе полученных данных установлены аномальные содержания редкоземельных элементов, позднее нормализованные по средним составам хондрита и пост-архейского австралийского сланца (PAAS). По полученным аналитическим результатам

Рис.4. Геологический разрез Северо-Западного рудопроявления, составленный по скважинам GNR-BH-15, GNR-BH-22, GNR-BH-52, GN-06 и GN-13

1 – мелкоконкреционные марганцевые руды верхнего слоя; 2 – мелко-среднеконкреционные марганцевые руды; 3 – среднеконкреционные марганцевые руды; 4 – крупноконкреционные марганцевые руды; 5 – крупноконкреционные марганцевые руды с прослоем калькритов в аллювии; 6 – марганцевый вад; 7 – марганцесодержащие доломиты

рассчитаны коэффициенты корреляции, соотношения между содержаниями марганца, микро- и редкоземельных металлов, установлены аномальные концентрации элементов – генетических маркеров определения источника рудного марганца (табл.3).

Аномалии Ce (Ce_{SN}/Ce_{SN}^*) и Eu (Eu_{SN}/Eu_{SN}^*) вычислены как коэффициенты нормализованных значений путем интерполяции содержаний соседних элементов:

$$Ce_{SN}^* = 0,5La_{SN} + 0,5Pr_{SN};$$

$$\frac{Ce_{SN}}{Ce_{SN}^*} = \frac{[Ce]_{SN}}{([Pr]_{SN})^2/[Nd]_{SN}};$$

$$\frac{Eu_{SN}}{Eu_{SN}^*} = \frac{2[Eu]_{SN}}{[Sm]_{SN} + [Gd]_{SN}},$$

где SN – по среднему составу постархейского австралийского глинистого сланца PAAS [29].

Минеральный состав руды. Породообразующие фазы марганцевой руды в этом районе состоят в основном из группы минералов с общей кристаллической структурой: $[A^{(2+)}(Mn_6^{4+}Mn_2^{3+})O_{16}]$, где А представляют собой катионы: K^+ , Ba^{2+} , Pb^{2+} . Это комплекс минералов, включающий: криптомелан ($K^+[Mn_6^{4+}Mn_2^{3+}]_8O_{16}$), голландит ($Ba^{2+}[Mn_6^{4+}Mn_2^{3+}]_8O_{16}$), романехит $((Ba, H_2O)_2[Mn_6^{4+}, Mn^{3+}]_5O_{10})$ и литиофорит $((Al, Li)Mn_6^{4+}O_2(OH)_2)$. В подчиненных количествах присутствуют пиролюзит ($\alpha-MnO_2$) и вернадит $(Mn^{4+}, Fe^{3+}, Ca, Na)(O, OH)_2 \cdot nH_2O$ (рис.5). Аксессуарные минералы представлены оксидами железа, преимущественно в виде гематита (Fe_2O_3) и гетита $[FeO(OH)]$. В руде отмечаются включения детритового циркона и ильменита.

Таблица 1

Химический состав руд Северо-Западного рудопроявления марганца по данным спектрометра XRF

Номер образца	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	Σ(сумма)	Mn/Fe	Ba	Co	Ni	La	Ce	Cr	Y	Zn	As	Rb	V	Nb
TC_01	43,00	13,43	13,05	19,03	0,09	0,07	0,79	0,09	0,48	0,08	0,05	90,16	1,6	1 155	36	118	41	81	263	27	24	12	55	141	11
TC_02	54,79	12,67	10,59	12,73	0,12	0,13	0,71	0,07	0,62	0,06	0,06	92,55	1,33	903	27	62	36	72	375	16	22	13	40	131	12
TC_03	46,82	12,97	12,20	17,50	0,10	0,08	0,89	0,09	0,54	0,09	0,04	91,32	1,59	8 386	103	247	203	442	468	57	35	16	46	321	12
TC_04	61,64	11,09	11,76	6,38	0,23	0,28	0,93	0,05	0,60	0,04	0,05	93,05	1,46	20 110	204	404	278	907	480	48	30	34	39	521	9,4
TC_05	54,58	14,82	11,83	9,30	0,08	0,07	0,77	0,06	0,65	0,06	0,05	92,27	0,60	5 490	63	111	79	291	847	24	35	21	54	261	13
TC_06	58,73	12,28	19,90	1,39	0,05	0,06	0,72	0,06	0,61	0,09	0,08	93,97	0,87	1 551	77	123	36	148	2 048	18	45	44	54	269	13
TC_07	76,49	8,48	9,32	0,10	0,02	0,05	0,39	0,02	0,56	0,05	0,08	95,56	0,08	952	29	65	29	73	555	14	27	26	36	136	11
TC_08	78,2	6,91	6,43	4,00	0,001	0,03	0,32	0,02	0,48	0,08	0,09	96,56	0,69	720	19	46	28	64	342	12	30	11	30	104	9,3
TC_09	79,50	7,69	7,06	0,90	<0,01	0,03	0,37	0,02	0,51	0,08	0,06	96,22	0,14	8 390	56	71	109	242	371	32	36	17	49	321	13
TC_10	64,70	13,73	12,04	2,12	0,05	0,03	0,68	0,06	0,71	0,05	0,12	94,29	0,19	14 698	99	129	242	563	329	43	61	44	46	514	10
TC_11	62,37	13,87	10,93	4,62	0,09	0,05	0,80	0,12	0,69	0,05	0,04	93,63	0,47	4 358	48	102	70	238	472	24	37	11	57	226	14
TC_12	69,71	11,76	10,35	1,59	0,05	0,02	0,53	0,03	0,71	0,05	0,09	94,89	0,17	3 146	72	140	48	262	847	21	35	21	55	201	14
TC_13	76,40	9,68	8,22	0,90	0,03	0,05	0,46	0,03	0,60	0,04	0,06	96,47	0,12	1 677	70	149	34	157	590	17	30	14	46	163	13
TC_14	61,11	13,18	13,16	4,83	0,07	0,03	0,71	0,05	0,64	0,06	0,12	93,96	0,11	637	20	48	27	62	372	13	29	13	33	109	10
DL-02	76,94	6,40	3,13	8,10	<0,01	0,05	0,32	0,05	0,07	0,01	0,06	95,13	0,41	6 210	66	156	102	347	48	20	6,3	5,3	10	157	4
DL-03	89,91	0,27	2,25	2,27	<0,01	0,02	0,16	0,03	<0,01	0,01	0,07	95,00	1,12	178	1,8	5,7	18	<10	26	1,8	<3	<4	<2	24	2,9

Примечание. Оксиды в % по массе, элементы в г/т.

Таблица 2

Состав редкоземельных элементов Северо-Западного марганцевого рудоуправления по результатам анализа спектрометра ICP-MS, г/г

Номер образца	(Ce/Ce ⁴⁺) _{SM}	(Eu/Eu ³⁺) _{SM}	(La/Yb) _{SM}	(Y/Ho) _{SM}	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Zr	Mo	Cs	Ti	Pb	Th	U	Ba	Co/Zn	Co + Cu + Ni
BH1-C	1,51	1,14	1,73	9,13	271,62	116,27	358,39	253,67	49,35	25,08	258,67	10,98	4,78	11,98	208,02	30,56	3,35	13031,57	2,36	728,33
BH1-D	1,50	1,17	1,62	8,57	285,77	100,26	358,28	254,02	56,59	38,12	269,64	13,85	5,05	10,27	214,90	30,68	3,57	11347,64	1,77	712,56
BH1-E	3,33	1,19	1,44	8,61	885,53	120,11	417,05	220,78	53,83	22,12	326,99	13,51	5,24	6,24	378,02	22,33	3,71	6307,58	2,23	757,94
BH1-F	1,19	1,13	1,98	9,42	252,48	94,98	371,82	237,46	94,35	29,36	257,57	12,66	4,82	9,68	567,96	25,35	3,39	9589,55	1,01	704,26
BH1-G	1,37	1,14	1,64	8,74	207,34	105,25	411,31	294,88	60,39	22,97	243,77	12,30	4,641	10,97	179,17	28,17	3,25	10987,49	1,74	811,43
BH2-C	1,67	1,19	1,62	7,88	280,54	118,97	323,2	247,00	58,10	54,60	253,50	15,95	4,561	11,73	268,76	35,073	3,73	12900,77	2,05	689,16
BH2-D	1,52	1,18	1,59	9,00	151,24	72,80	248,76	153,96	53,03	17,76	299,57	13,34	6,292	7,89	152,14	29,85	2,81	7879,89	1,37	475,53
BH2-E	1,13	1,13	1,51	9,29	88,02	70,08	320,34	174,40	46,00	18,21	200,24	9,11	4,025	6,31	83,57	16,38	2,48	5184,60	1,52	564,81
BH2-F	1,47	1,14	1,57	11,67	398,10	68,98	246,28	180,95	55,66	21,53	263,96	7,28	5,442	9,35	190,81	26,28	2,16	8420,98	1,24	496,20
BH2-G	1,62	1,14	1,68	11,78	113,91	127,09	397,16	273,93	59,72	27,05	262,90	13,77	4,824	12,28	183,98	30,14	2,64	11985,41	2,13	798,17
BH3-C	1,57	1,21	1,65	7,90	486,76	137,01	478,21	327,71	46,48	24,79	268,16	17,02	5,306	13,76	251,64	33,84	3,98	15496,29	2,95	942,93
BH3-D	1,58	1,19	1,65	7,94	335,11	94,09	325,09	228,62	43,90	20,46	260,4	11,51	5,26	11,49	255,4	29,40	3,24	12839,72	2,14	647,80
BH3-E	1,65	1,19	1,62	7,86	199,09	166,93	649,55	375,09	56,79	24,41	273,99	17,83	5,20	15,59	286,68	36,46	3,97	18096,34	2,94	1191,57
BH3-F	1,70	1,18	1,57	7,68	158,63	133,22	527,18	303,34	58,26	20,84	284,91	15,00	5,28	13,22	325,47	41,72	4,08	16253,48	2,29	963,75
BH4-D	1,47	1,21	1,76	7,81	155,51	93,94	258,71	209,34	47,48	29,29	221,20	17,36	3,46	12,37	212,23	31,14	3,82	12437,38	1,98	561,99
BH4-E	1,52	1,21	1,84	7,72	89,12	129,51	249,44	262,32	55,10	35,39	205,85	28,86	3,00	16,58	230,07	36,26	4,77	16622,9	2,35	641,27
BH4-F	1,36	1,17	1,91	8,24	111,88	96,32	204,34	227,21	71,00	33,44	216,64	21,133	3,27	13,17	167,62	28,25	4,64	12019,94	1,36	527,87
BH4-G	1,34	1,17	1,70	8,04	183,86	99,05	331,27	242,43	41,76	23,16	196,20	16,59	3,21	9,96	150,38	27,34	3,35	9796,47	2,37	672,76
WAD	0,79	1,18	1,10	22,97	93,62	10,71	111,56	91,53	45,01	26,1	96,02	1,161	5,83	1,58	22,35	7,70	1,26	239,69	0,24	213,80
GNR DD	1,88	1,22	1,61	7,68	17,77	105,33	417,69	210,68	36,44	9,34	46,63	29,87	0,85	5,34	51,52	7,87	1,70	5644,46	2,89	733,69
DOL	1,13	1,12	1,48	9,70	13,48	29,56	133,38	102,17	24,53	4,69	30,17	3,18	0,84	2,03	6,70	2,26	0,75	982,41	1,21	265,10
B3-D	1,69	1,19	1,63	8,01	278,13	130,08	355,47	268,85	45,80	22,85	284,24	16,27	4,78	12,56	285,13	40,94	4,15	15213,64	2,84	754,40

Окончание табл.2

Номер образца	(Ce/Ce ⁺⁴) _{2V}	(Eu/Eu ⁺³) _{2V}	(La/Yb) _{2V}	(Y/Ho) _{2V}	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Zr	Mo	Cs	Ti	Pb	Th	U	Ba	Co/Zn	Co + Cu + Ni
BH1-C	1,51	1,14	1,73	9,13	271,62	116,27	358,39	253,67	49,35	25,08	258,67	10,98	4,78	11,98	208,02	30,56	3,35	13031,57	2,36	728,33
BH1-D	1,50	1,17	1,62	8,57	285,77	100,26	358,28	254,02	56,59	38,12	269,64	13,85	5,05	10,27	214,90	30,68	3,57	11347,64	1,77	712,56
BH1-E	3,33	1,19	1,44	8,61	885,53	120,11	417,05	220,78	53,83	22,12	326,99	13,51	5,24	6,24	378,02	22,33	3,71	6307,58	2,23	757,94
BH1-F	1,19	1,13	1,98	9,42	252,48	94,98	371,82	237,46	94,35	29,36	257,57	12,66	4,82	9,68	567,96	25,35	3,39	9589,55	1,01	704,26
BH1-G	1,37	1,14	1,64	8,74	207,34	105,25	411,31	294,88	60,39	22,97	243,77	12,30	4,641	10,97	179,17	28,17	3,25	10987,49	1,74	811,43
BH2-C	1,67	1,19	1,62	7,88	280,54	118,97	323,2	247,00	58,10	54,60	253,50	15,95	4,561	11,73	268,76	35,073	3,73	12900,77	2,05	689,16
BH2-D	1,52	1,18	1,59	9,00	151,24	72,80	248,76	153,96	53,03	17,76	299,57	13,34	6,292	7,89	152,14	29,85	2,81	7879,89	1,37	475,53
BH2-E	1,13	1,13	1,51	9,29	88,02	70,08	320,34	174,40	46,00	18,21	200,24	9,11	4,025	6,31	83,57	16,38	2,48	5184,60	1,52	564,81
BH2-F	1,47	1,14	1,57	11,67	398,10	68,98	246,28	180,95	55,66	21,53	263,96	7,28	5,442	9,35	190,81	26,28	2,16	8420,98	1,24	496,20
BH2-G	1,62	1,14	1,68	11,78	113,91	127,09	397,16	273,93	59,72	27,05	262,90	13,77	4,824	12,28	183,98	30,14	2,64	11985,41	2,13	798,17
BH3-C	1,57	1,21	1,65	7,90	486,76	137,01	478,21	327,71	46,48	24,79	268,16	17,02	5,306	13,76	251,64	33,84	3,98	15496,29	2,95	942,93
BH3-D	1,58	1,19	1,65	7,94	335,11	94,09	325,09	228,62	43,90	20,46	260,4	11,51	5,26	11,49	255,4	29,40	3,24	12839,72	2,14	647,80
BH3-E	1,65	1,19	1,62	7,86	199,09	166,93	649,55	375,09	56,79	24,41	273,99	17,83	5,20	15,59	286,68	36,46	3,97	18096,34	2,94	1191,57
BH3-F	1,70	1,18	1,57	7,68	158,63	133,22	527,18	303,34	58,26	20,84	284,91	15,00	5,28	13,22	325,47	41,72	4,08	16253,48	2,29	963,75
BH4-D	1,47	1,21	1,76	7,81	155,51	93,94	258,71	209,34	47,48	29,29	221,20	17,36	3,46	12,37	212,23	31,14	3,82	12437,38	1,98	561,99
BH4-E	1,52	1,21	1,84	7,72	89,12	129,51	249,44	262,32	55,10	35,39	205,85	28,86	3,00	16,58	230,07	36,26	4,77	16622,9	2,35	641,27
BH4-F	1,36	1,17	1,91	8,24	111,88	96,32	204,34	227,21	71,00	33,44	216,64	21,133	3,27	13,17	167,62	28,25	4,64	12019,94	1,36	527,87
BH4-G	1,34	1,17	1,70	8,04	183,86	99,05	331,27	242,43	41,76	23,16	196,20	16,59	3,21	9,96	150,38	27,34	3,35	9796,47	2,37	672,76
WAD	0,79	1,18	1,10	22,97	93,62	10,71	111,56	91,53	45,01	26,1	96,02	1,161	5,83	1,58	22,35	7,70	1,26	239,69	0,24	213,80
GNR DD	1,88	1,22	1,61	7,68	17,77	105,33	417,69	210,68	36,44	9,34	46,63	29,87	0,85	5,34	51,52	7,87	1,70	5644,46	2,89	733,69
DOL	1,13	1,12	1,48	9,70	13,48	29,56	133,38	102,17	24,53	4,69	30,17	3,18	0,84	2,03	6,70	2,26	0,75	982,41	1,21	265,10
B3-D	1,69	1,19	1,63	8,01	278,13	130,08	355,47	268,85	45,80	22,85	284,24	16,27	4,78	12,56	285,13	40,94	4,15	15213,64	2,84	754,40

Таблица 3

Корреляционная матрица коэффициента Пирсона для РЗЭ рудных образцов, $n = 22$ (анализ ICP-MS)

	La	Ce	Pr	Nd	Co	Ni	Y	Ba	Cr	Eu	Yb	Ce/Ce*	Eu/Eu*
La	1												
Ce	0,478	1											
Pr	0,518	0,899	1										
Nd	0,523	0,895	1,000	1									
Co	0,182	0,916	0,749	0,741	1								
Ni	0,099	0,819	0,717	0,706	0,939	1							
Y	0,573	0,718	0,858	0,860	0,521	0,466	1						
Ba	0,303	0,942	0,900	0,897	0,877	0,803	0,690	1					
Cr	-0,079	0,280	0,009	0,003	0,338	0,233	-0,074	0,210	1				
Eu	0,485	0,903	0,997	0,998	0,763	0,728	0,844	0,919	0,010	1			
Yb	0,522	0,879	0,990	0,990	0,722	0,690	0,909	0,875	0,015	0,986	1		
Ce/Ce*	-0,362	0,257	-0,083	-0,094	0,512	0,427	-0,236	0,181	0,752	-0,072	-0,094	1	
Eu/Eu*	-0,492	0,175	-0,059	-0,067	0,376	0,375	-0,390	0,269	0,262	-0,017	-0,147	0,430	1

Оксидные фазы Mn встречаются в основном в виде тонких концентрических оболочек вокруг ядер или обломков других горных пород совместно с разнородным цементирующим материалом (рис.6, а, б). Образование оксидных минеральных фаз марганца указывает на раннюю стадию рудообразования, характеризующуюся осаждением оксигидроксидов марганца из рудных растворов. В связи с повышенной степенью окисления и повышением pH окружающей среды в результате процессов выветривания и растворения марганценовых доломитов на поздней стадии рудогенеза преобладало образование оксидов марганца с высоким валентным состоянием (Mn^{4+}): пиролюзита, литиофорита, криптомелана и романехита [2, 3]. Формирование минералов на этой стадии рудогенеза происходило преимущественно путем прямого их осаждения из богатых марганцем водных растворов. В частности, наблюдается развитие романехита по пиролюзиту, очевидно, вызванное изменением состава минералообразующих растворов в результате повышения их pH (рис.6, в, г, д).

Процесс замещения ранее образованных минеральных фаз оксидами марганца является еще одной характерной особенностью руды. Например, детритовые кварцевые зерна в обломках терригенных пород замещаются криптомеланом. Литиофорит встречается преимущественно в виде тонких слоев с игольчато-волокнистой морфологией внутри поровых пространств (рис.6, е) [9, 11, 30].

Для понимания пространственного распределения элементов в образцах минералов было проведено их элементное картирование на микроструктурном уровне методом сканирующей электронной микроскопии (SEM) с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (EDS). На рис.7 показан профиль (А-В), проходящий через различные

Рис.5. Рентгеновские дифракционные спектры минеральных фаз в исследуемой области по двум образцам
С – криптомелан; V – вернадит; R – романехит; H – голландит; P – пиролюзит; L – литиофорит; K – каолинит; Q – кварц

Рис.6. Минералы оксидных марганцевых руд: *а* – внутренняя морфологическая характеристика марганцевых конкреций, показывающая различные породы ядер; *б* – две соседние марганцевые оболочки, внешняя оболочка состоит в основном из крипомелана (Cry), а внутренняя – из романехита (Rom); *в* – романехит светло-серый в отраженном свете выполняет трещину в земистой массе крипомелана (Cry) и пиролюзита (Pyr); *г* и *д* – диагенетическое замещение пиролюзита и образование романехита вследствие изменения условия редокса среды; *е* – встречаемость литиофорита (Lith) вокруг поровых пространств

части образца. Сканирование в крест простираения контактов рудных и нерудных минералов, а также поперек внутриминеральных зон позволило установить, в какой последовательности происходило изменение составов рудных растворов. Светлые участки руды (рис.7, *а*) соответствуют высокой концентрации марганца и бария (рис.7, *б*, *г*), более темные преимущественно характеризуются высокой интенсивностью спектров алюминия, железа и кремнезема (рис.7, *в*, *д*, *е*). Положительная корреляция между интенсивностями спектров марганца и бария отражает преобладание романехита. участки с высокой концентрацией алюминия, кремнезема и натрия отражают спектры составов глинистых минералов. низкое содержание кремнезема, равномерно распределенного по внутриминеральным зонам, является следствием присутствия остатков детритового кварца и, возможно, зерен кремня в оксидном марганцевом цементе. Высокая интенсивность спектра кремнезема ближе к концу профиля представляет собой силикатное ядро образца.

Геохимические особенности рудопроявления. Содержание основных и редкоземельных элементов в рудах приведены в табл.1, 2. Содержание MnO колеблется в пределах 0,8-19 и в среднем составляет 12 % по массе. Концентрация марганца убывает в самом верхнем слое марганцевых конкреций (ТС_08, ТС_09; ТС_10; ТС_11; ТС_12; ТС_13; ТС_14), в нем выше содержание SiO₂, что объясняется высоким содержанием в этом слое зерен и обломков кварцита. Верхний слой состоит преимущественно из мелкозернистых марганцевых конкреций. Они представляют собой обрастания тонких марганцевых минеральных оторочек вокруг зерен полевого шпата, кварца и кварцита.

Содержание оксидов примесных металлов возрастает в этом слое в такой последовательности, % по массе: Na₂O (0,02-0,1, среднее 0,05); MgO (< 0,1-0,2, среднее 0,06); CaO (0,2-3, среднее 0,09); K₂O (0,2-0,9, среднее 0,60); Fe₂O₃ (2-20, среднее 10,14); Al₂O₃ (0,3-14,8, среднее 10,58). Определение содержания микро- и редкоземельных элементов во всех образцах марганцевых руд демонстрирует отчетливое обогащение Ba, V, La, Ce, Ni, Co, Cr, Cu, Zn и Zr (табл.3; рис.8). Среднее содержание микро- и редких элементов в руде возрастает в такой последовательности, г/т: Lu (1,24), Tm (1,30), U (3,22), Ho (3,28), Tb (3,68), Cs (4,36), Eu (7,18), Er (8,41), Yb (8,53), Ti (10,20), Mo (14,48), Dy (18,87), As (25,07), Gd (26,46), Th (27,18), Sm (30,73), Pr (43,97), Sc (49,06), Zn (52,71), Y (60,32), Nd (157,25), Co (100,93), La (193,67), Pb (212,39), Zr (228,24), Cu (233,65), Cr (229,89), Ni (340,66), V (342,97), Ce (607,64), Ba (10603,55).

Рис.7. Минералы романехит (Rom) и каолинит (K), присутствующие в образцах горных пород (a) и элементное картирование пространственного распределения преобладающих элементов: марганца (б), алюминия (в), бария (г),

Между этими элементами наблюдаются как сильные положительные, так и отрицательные корреляции. Концентрация Mn показывает сильную положительную корреляцию с содержаниями La, Ce, Cu, Ba, Y, Co, Ni и K, что, вероятно, свидетельствует о сорбции этих элементов из водных рудных растворов в туннельную структуру оксидов Mn при рудоосаждении. Значительное совпадение отмечается по содержанию всех микроэлементов, за исключением Sr (рис.8, а). Вероятно, рудные минералы осаждались из одних и тех же рудных водных растворов.

Другой поразительной особенностью является совпадение элементных составов рудных образцов и проб неоархейских марганценосных доломитов Мальманийской подгруппы (GNR DD и DOL) (рис.8, б). Исключение составляет марганцевый вад, представленный образцом WAD, что свидетельствует об изменении состава минералообразующих растворов в период его формирования (рис.8, б).

Отношения Co/Zn в конкрециях относительно близки по значениям, изменяются в диапазоне 1,01-2,84 (среднее 2,00), а вад Mn имеет другое значение – около 0,24. Это свидетельствует о более высокой степени сорбции микро- и редкоземельных элементов в конкрециях, чем в ваде. Отношения

Рис.8. Содержание микроэлементов (а) и их средние содержания, нормированные по содержаниям РААС (б), в рудных образцах [29]

Y/No_{SN} в руде повышены и колеблются от 7,72-11,78, среднее 8,81. Отношения La/Yb_{SN} варьируют в тех же образцах в пределах 1,44-1,98 и составляют в среднем 1,65. Коэффициенты Eu/Eu_{SN}* изменяются в пределах 1,13-1,19, в среднем составляют 1,17 и коэффициенты Ce/Ce_{SN}* варьируют 1,13-3,33, в среднем равны 1,61.

Закключение. Северо-Западное рудопроявление марганца представляет собой приповерхностное накопление вторичных оксидов марганца в гипергенной зоне неоархейских марганценовых доломитов Мальманийской серии Трансваальского бассейна. Рудопроявление обладает следующими особенностями:

1. Руда преимущественно состоит из марганцевых вада, конкреций и корок. Марганцевый вад сохраняется в типично карстовых структурах, образовавшихся в результате

выветривания и растворения нижележащих доломитов. Марганцевые конкреции приурочены к вышележащей латеритной аллювиальной части разреза Westwits alluvium.

2. Минеральный состав рудопроявления характеризуется преимущественно романехитом, криптомеланом, голландитом, пиролюзитом, литиофоритом и вернадитом. К нерудным минеральным фазам относятся кварц, кальцит, включения ильменита и циркона. Минералы оксида марганца встречаются в основном в виде тонких концентрических слоев вокруг фрагментов кальцита, кварцита, песка и др. Эти минеральные ассоциации аналогичны тем, которые встречаются в других гипергенных месторождениях марганца [12, 20, 35].

3. Руда обогащена рядом редкоземельных и микроэлементов: Ce, La, Ba, V, Ni, Cr, Cu и Zr. Большинство из них положительно коррелирует с содержаниями марганца. Предполагается механизм сорбции этих элементов из водных рудных растворов в туннельную структуру оксидов Mn [18, 19, 26].

ЛИТЕРАТУРА

1. Геохимические барьеры в никелевых корах выветривания на примере Бурукталяского месторождения (Южный Урал) / И.В.Толовина, В.Г.Лазаренков, Н.И.Воронцова и др. // Записки Горного института. 2011. Т. 194. С. 112-119.
2. Пхарое Б.Л. Состав и реконструкция источников сноса терригенных отложений на северо-западе ЮАР / Б.Л.Пхарое, А.Н.Евдокимов // Геология и геофизика Юга России. 2020. Т. 10. № 4. С. 124-149. DOI: 10.46698/VNC.2020.48.31.008
3. Юдович Я.Э. Основные закономерности геохимии марганца: Монография / Я.Э.Юдович, М.П.Кетрис. Сыктывкар: Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук, 2013. 40 с.
4. An 40Ar/39Ar age of supergene K-Mn oxyhydroxides in a post-Gondwana soil profile on the Highveld of South Africa / H.S.Van Nierkerk, J.Gutzmer, N.J.Beukes et al. // South African Journal of Geology. 1999. Vol. 85. Iss. 10. P. 450-454. DOI: 10520/AJA00382353_9004

5. *Beukes N.J.* Manganese deposits of Africa / N.J.Beukes, E.W.Swindell, H.Wabo // Episodes Journal of International Geoscience (IUGS). 2016. Vol. 39. Iss. 2. P. 285-317. DOI: 10.18814/epiugs/2016/v39i2/95779
6. *Burke K.* The African erosion surface: a continental-scale synthesis of geomorphology, tectonics, and environmental change over the past 180 million years / K.Burke, Y.Gunnell. Geological Society of America, 2008. Vol. 201. 67 p.
7. *Button A.* Geochemistry of the Malmani Dolomite of the Transvaal Supergroup in the North-eastern Transvaal // Economic Geology Research Unit University of Witwatersrand. 1975. № 97. P. 1-21.
8. *De Villiers J.* The manganese deposits of the Union of South Africa. Pretoria: Geological Survey of South Africa. Vol. 2. Government Printer, 1960. 263 p.
9. *Dzemua L.* Mineralogical characterization of the Nkamouna Co-Mn laterite ore, southeast Cameroon / L.Dzemua, S.A.Gleeson, P.F.Schofield // Miner Deposita. 2013. Vol. 48. P. 155-171. DOI: 10.1007/s00126-012-0426-3
10. *Els B.G.* The Black Reef Quartzite Formation in the western Transvaal: Sedimentological and economic aspects, and significance for basin evolution / B.G.Els, W.A.van den Berg, J.J.Mayer // Mineralium Deposita. 1995. Vol. 30. P. 112-123. DOI: 10.1007/BF00189340
11. First $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ geochronology of lateritic manganiferous pisolites: Implications for the Palaeogene history of a West African landscape / F.Colin, A.Beaavais, G.Ruffet, O.Henocque // Earth and Planetary Sciences Letters. 2005. Vol. 238. Iss. 1-2. P. 172-188. DOI: 10.1016/j.epsl.2005.06.052
12. *Heshmatbehzadi K.* Metallogeny of manganese and ferromanganese ores in Baft Ophiolitic Mélange, Kerman, Iran / K.Heshmatbehzadi, J.Shahabpour // Australian Journal of Basic and Applied Sciences. 2010. Vol. 4(2). P. 302-313.
13. Major influences on the evolution of the 2.67-21 Ga Transvaal Basin, Kaapval Craton / P.G.Eriksson, W.Altermann, O.Catuneanu et al. // Sedimentary Geology. 2001. Vol. 141-142. P. 205-231. DOI: 10.1016/S0037-0738(01)00075-6
14. Manganese ores in Tunisia: Genetic constraints from trace element geochemistry and mineralogy / H.Garnit, D.Kraemer, S.Bouhlef et al. // Ore Geology Reviews. 2020. Vol. 120. № 103451. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2020.103451
15. *Maynard J.B.* The chemistry of manganese ores through time: a signal of increasing diversity of earth-surface environments // Economic Geology (Special Issue). 2010. Vol. 105(3). P. 535-552. DOI: 10.2113/gsecongeo.105.3.535
16. Mineralogy, geochemistry and genesis of the post-Gondwana supergene manganese deposit of the Carletonville-Ventersdorp area, North West Province, South Africa / B.K.Pharoo, A.N.Evdokimov, I.M.Gembitskaya, Y.Y.Bushuev // Ore Geology Reviews. 2020. Vol. 120. № 103372. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2020.103372
17. Mineralogy, geochemistry and geological occurrence of supergene manganese ore mineralization in North West Province, South Africa / B.K.Pharoo, A.N.Evdokimov, I.M.Gembitskaya et al. // Russian Journal of Earth Sciences. 2020. Vol. 20. № ES5003. DOI: 10.2205/2020ES000703
18. *Nahon D.* Lateritic concentration of manganese oxyhydroxides and oxides / D.Nahon, S.Parc // Geologische Rundschau. 1990. Vol. 79. P. 319-326. DOI: 10.1007/BF01830628
19. *Nath B.B.* Geochemical constraints on the hydrothermal origin of ferromanganese incrustations from the Rodriguez triple junction, Indian Ocean / B.B.Nath, W.L.Pluger, I.Roelands // Geological Society of London, Special Publication. 1997. Vol. 119. P. 199-211. DOI: 10.1144/GSL.SP.1997.119.01.13
20. Nickel and cobalt distribution in the laterites of the Lomie region, south-east Cameroon / R.Yongue-Fouateu, R.T.Ghogomu, J.Penaye et al. // Journal of African Earth Sciences. 2006. Vol. 45. Iss. 1. P. 33-47. DOI: 10.1016/j.jafrearsci.2006.01.003
21. *Nicholson K.* Manganese ores of the Ghoriajhor-Monmunda area, Sundergarh District, Orissa, India: geochemical evidence for a mixed Mn source / K.Nicholson, V.K.Nayak, J.K.Nanda // Geological Society of London, Special Publication. 1997. Vol. 119. P. 117-121. DOI: 10.1144/GSL.SP.1997.119.01.08
22. *Partridge T.C.* Geomorphic evolution of Southern Africa since Mesozoic / T.C.Partridge, R.R.Maud // South African Journal of Geology. 1987. Vol. 90. Iss. 2. P. 197-208. DOI: 10.10520/AJA10120750_958
23. *Pharoo B.K.* Stratigraphy of the pedogenic manganese nodules in the Carletonville area, North West Province of South Africa: A case study of the General Nice Manganese Mine / B.K.Pharoo, K.Liu // Journal of African Earth Sciences. 2018. Vol. 143. P. 79-101. DOI: 10.1016/j.jafrearsci.2018.03.002
24. Rare earth elements and yttrium in ferromanganese deposits from the South China Sea: distribution, composition and resource considerations / Y.Zhong, Z.Chen, F.Gonzalez et al. // Acta Oceanologica Sinica. 2018. Vol. 37. P. 41-54. DOI: 10.1007/s13131-018-1205-5
25. *Rendall S.M.* An extended X-ray absorption fine structure spectroscopy investigation of cadmium sorption on cryptomelane ($\text{KMn}_8\text{O}_{16}$) / S.M.Rendall, D.M.Serman, K.V.Ragnarsdottir // Chemical Geology. 1998. Vol. 151. Iss. 1-4. P. 95-106. DOI: 10.1016/S0009-2541(98)00073-4
26. Structure and composition of micro-manganese nodules in deep-sea carbonate platform from the Zhaoshu Plateau, north of the South China Sea / X.Hengchao, P.Xiaotong, T.Kaiwen et al. // Minerals. 2020. Vol. 10(11). P. 1016. DOI: 10.3390/min10111016
27. *Sulimova M.K.* Possible use of processed ferromanganese concretions for production of sewage purification // Journal of Physics: Conference Series. 2019. Vol. 1339. Iss. 5. P. 055062. DOI: 10.1088/1742-6596/1399/5/055062
28. Supergene ferromanganese wad deposits derived from the Permian Karoo strata along the Late Cretaceous-Mid-Tertiary African Land Surface, Ryedale, South Africa / A.Pack, J.Gutzmer, N.Beukes, H.S.Van Niekerk // Economic Geology. 2000. Vol. 95(1). P. 203-220. DOI: 10.2113/gsecongeo.95.1.203
29. *Taylor S.R.* The Continental Crust: Its Composition and Evolution / S.R.Taylor, S.M.McLennan. Boston: Blackwell Scientific, 1985. 312 p.
30. The age of supergene manganese deposits in Katanga and its implications for the Neogene evolution of the African Great Lakes Regions / T.De Putter, G.Ruffet, J.Yans, F.Mees // Ore Geology Reviews. 2015. Vol. 71. P. 350-362. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2015.06.015
31. *Tinker J.* Seismic Stratigraphic Constraints on Neoproterozoic Evolution of the Western Margin of the Kaapvaal Craton, South Africa / J.Tinker, M.de Wit, J.Grotzinger // South African Journal of Geology. 2002. Vol. 105(2). P. 107-134. DOI: 10.2113/105.2.107
32. *Vafeas N.A.* Arsenic-bearing manganese ore of the Mukulu Enrichment in the Kalahari Manganese Field, South Africa: A new discrimination scheme for Kalahari manganese ore / N.A.Vafeas, L.C.Blignaut, K.S.Viljoen // Ore geology Reviews. 2019. Vol. 115. P. 1-12. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2019.103146

33. Vafeas N.A. New evidence for the early onset of supergene alteration along the Kalahari unconformity / N.A.Vafeas, L.C.Blignaut, K.S.Viljoen // South African Journal of Geology. 2018. Vol. 121(2). P. 157-170. DOI: [10.25131/sajg.121.0012](https://doi.org/10.25131/sajg.121.0012)
34. Van Niekerk H.S. Post-Gondwana pedogenic ferromanganese deposits, ancient soil profiles, African land surfaces and palaeoclimate change on the Highveld of South Africa / H.S.Van Niekerk, N.J.Beukes, J.Gutzmer // Journal of African Earth Sciences. 1999. Vol. 29. Iss. 4. P. 761-781. DOI: [10.1016/S0899-5362\(99\)00128-1](https://doi.org/10.1016/S0899-5362(99)00128-1)
35. Varentsov I.M. Manganese Ores of Supergene Zone: Geochemistry of Formation. Dordrecht: Springer, 1996. Vol. 8. 302 p. DOI: [10.1007/978-94-017-2174-5](https://doi.org/10.1007/978-94-017-2174-5)

Авторы: **А.Н.Евдокимов**, д-р геол.-минерал. наук, профессор, evdokimov48@list.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8121-0426> (Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия), **Б.Л.Пхарое**, аспирант, benedictpharoe1@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-7922-9112> (Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 20.08.2020.

Статья принята к публикации 29.03.2021.