Научная статья
УДК 553.068.3

Индикаторная роль редких и редкоземельных элементов Северо-Западного рудопроявления марганца (ЮАР) в генетической модели гипергенных марганцевых месторождений

А.Н.ЕВДОКИМОВ, Б.Л.ПХАРОВЕ ✉

Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия

Как цитировать эту статью: Евдокимов А.Н. Индикаторная роль редких и редкоземельных элементов Северо-Западного рудопроявления марганца (ЮАР) в генетической модели гипергенных марганцевых месторождений / А.Н.Евдокимов, Б.Л.Пхаров // Записки Горного института. 2021. Т. 252. С. 814-825. DOI: 10.31897/PMI.2021.6.4

Аннотация. Проанализировано содержание ряда редких и редкоземельных элементов в породах Северо-Западного рудопроявления марганца, приуроченного к неоархейским доломитам серии Мальмани Трансваальского бассейна. Выполнен анализ 30 образцов марганцевых руд и вмещающих пород методами ICP-MS и XRF. Для расчета и нормирования данных использован геохимический стандарт – средние значения постархейского австралийского глинистого сланца (PAAS). Отношения содержаний элементов относительно PAAS обнаруживают присутствие аномалии легких редкоземельных элементов в марганцевых рудах. Положительные аномалии содержания Се и отрицательные аномалии содержания Y свидетельствуют о гидрогенетическом типе осадкообразования рудных минералов из марганцевоносных водных растворов. Это согласуется с соотношениями элементов: Се и Y_{SN}/Ho_{SN} , Се и Nd, Fe – Mn – (Co + Ni + Cu)·10. Отчетливая корреляция содержаний редкоземельных элементов в марганцевых конкрециях и в подстилающих Мальманийских доломитах указывают на их тесную генетическую связь. Отрицательные Се и положительные Y аномалии в минералах марганцевого вада указывают на различия условий их образования. Марганцевый вад образовался раньше остальной части руды при активном участии микроорганизмов.

Ключевые слова: марганец; гипергенное оруденение; редкоземельные элементы; кора выветривания; ЮАР

Принята: 30.11.2021

Онлайн: 09.02.2022

Опубликована: 27.12.2021

Введение. Известен ряд схем классификаций месторождений марганца для определения природы марганцевых месторождений и их генезиса в различных геологических условиях [22, 24, 28]. Большинство из них обычно формируются в морской и озерной среде [35, 36, 41]. В последнее время возобновился интерес к изучению марганцевых конкреций и корок, встречающихся в различных геологических обстановках. Они также известны как полиметаллические конкреции и корки. Помимо извлечения марганца, интерес к разведке этих месторождений был вызван возможностью извлечения из руды примесных металлов: Ni, Cu, Co, V и ряда редкоземельных элементов.

Районы, содержащие железомарганцевые конкреции и корки, включают северную часть Тихого океана к востоку от Гавайских островов и островов Кирибати: провинцию Кларион-Клиппертон (CCZ), исключительную экономическую зону островов Кука (EEZ), Южно-Китайское море (SCS), французскую исключительную экономическую зону (EEZ), участок Уоллиса и Футуны (юго-западная часть Тихого океана) и архипелаг Чагос в Центральном Индийском бассейне [5, 13, 14, 34].

В литературе принято генетическое деление месторождений железомарганцевых конкреций и корок на три категории: гидрогенные, диагенетические и гидротермальные [8, 12, 17]. Несколько ученых [12, 17, 20] составили и усовершенствовали схемы генетических классификаций

этих месторождений. Они описали потенциальные источники рудных веществ, формировавшие марганцевые конкреции в озерных и океанических толщах воды. Марганцевые конкреции и корки часто обогащены рядом редких (РЭ) и редкоземельных элементов (РЗЭ) [22, 28, 41]. В связи с этим многие авторы обратили внимание на изменчивость содержаний редкоземельных и редких элементов и применили эту особенность для разработки генетических схем рудообразования [4, 29, 44], которые помогают определить вероятный источник рудного вещества. В частности, содержания РЭ и РЗЭ учитывались для определения генезиса океанических железомарганцевых конкреций и корок в различных океанических условиях [2, 3, 24].

Редкие и редкоземельные элементы часто используют для определения условий накопления того или иного вида полезных ископаемых, поэтому важным фактором точности их диагностики является выбор соответствующих стандартных эталонов. Ввиду отсутствия современных и обоснованных представлений об образовании марганцевых руд в районе Мальмани были выполнены полевые и аналитические работы по площади распространения и вертикальным разрезам оруденения Северо-Западное (рис.1). Было учтено, что для более надежного анализа рудного вещества, образованного в гипергенных зонах древних марганценосных пород, необходимы надежные эталонные стандарты этих элементов. Поэтому в данной работе авторы попытались выполнить и представить результаты исследования геохимии редких и редкоземельных элементов в марганцевых рудах и вмещающих карбонатных породах.

Методика исследования. Для выполнения данной работы Б.Л.Пхарое в 2018-2019 гг. была собрана коллекция образцов марганцевой руды и вмещающих пород на рудопроявлении в регионе Хайфельда в северо-западной провинции ЮАР. Пробы были взяты по прямоугольной разведочной сети, состоящей из 70 шурфов, расположенных на расстоянии 200 м друг от друга. Образцы отбирались в ходе первой и второй стадий разведки, выполненных компанией General Nice Manganese Limited. Опробование подстилающих неогарнейских марганценосных доломитов и вышележащих руд – марганцевого вада и марганцевых конкреций и корок – производилось бороздовым методом.

На первой стадии исследования было отобрано 30 образцов из пяти разведочных шурфов. Для характеристики химического и минералогического составов руд использовались методы рентгенофлуоресцентной спектрометрии, метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и метод рентгеновской порошковой дифрактометрии. Определение редких элементов производилось с помощью рентгенофлуоресцентной спектрометрии на спектрометре XRF MagiX Fast. Анализы 31 элемента в 22 образцах руды были проведены на квадрупольном масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой PerkinElmer NexiON 300X в Университете Йоханнесбурга (таблица). На основе полученных данных установлены аномальные содержания редкоземельных элементов, позднее нормализованные по составам пост-архейского австралийского сланца [39]. По полученным аналитическим результатам рассчитаны коэффициенты корреляции, соотношения между содержаниями марганца, редких и редкоземельных элементов, установлены аномальные концентрации элементов – генетических маркеров определения источника рудного марганца.

Рис.1. Геологическое строение Южной Африки [16]

1 – участок рудопроявления Северо-Западное; 2 – кварцевые арены, граувакки, сланцы, алевролиты супергруппы Кейп (R_2); 3 – метасадочные породы, граниты орогенеза Кибаран (R_2); 4 – неопротерозойские панафриканские метаморфические орогенные (амфиболиты, гранулиты, чарнокиты) (PR_2); 5 – гнейсы, граниты, сформированные в период Убендианской орогении (PR_1); 6 – граниты, гнейсы, риолиты, милониты кратона Ренобот (PR_1); 7 – граниты, зеленокаменная формация, карбонатиты, гранулиты, метагаббро пояса Лимпопо (AG_2); 8 – гранитные, гнейсовые и зеленокаменные комплексы кратона Зимбабве (AG_1); 9 – гранитные, гнейсовые и зеленокаменные комплексы, карбонатиты, коматииты кратона Каапвааль (AG_1)

Состав редкоземельных элементов Северо-Западного марганцевого рудопроявления, результаты анализа ICP-MS, г/т

Номер образца	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Y	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Sc	V	(Ce/Ce*) _{SN}	(Eu/Eu*) _{SN}	(La/Yb) _{SN}	(Y/Ho) _{SN}
ВН1-С	263,34	758,35	55,35	196,48	37,74	8,74	34,05	4,638	24,23	82,23	4,30	11,08	1,71	11,20	1,63	57,91	315,86				
ВН1-Д	209,89	639,47	47,23	168,77	32,72	7,65	28,55	3,997	20,52	65,09	3,62	9,23	1,45	9,55	1,36	53,435	318,35	1,50	1,17	1,62	8,57
ВН1-Е	71,91	490,34	15,92	55,66	10,79	2,60	9,61	1,347	7,22	23,08	1,28	3,36	0,55	3,69	0,55	31,435	245,05	3,33	1,19	1,44	8,61
ВН1-Ф	300,53	639,38	58,47	205,66	38,50	8,90	34,82	4,788	24,79	85,03	4,3	11,30	1,72	11,17	1,66	54,647	289,22	1,19	1,13	1,98	9,42
ВН1-Г	240,84	658,19	53,50	192,69	36,86	8,52	32,75	4,541	23,63	76,57	4,17	10,58	1,64	10,79	1,57	56,244	320,27	1,37	1,14	1,64	8,74
ВН2-С	200,28	734,34	49,09	177,05	35,14	8,21	29,24	4,136	20,93	59,07	3,57	9,01	1,40	9,12	1,31	59,218	354,37	1,67	1,19	1,62	7,88
ВН2-Д	132,77	425,44	31,43	113,82	22,28	5,24	19,08	2,673	13,77	44,68	2,37	6,17	0,95	6,15	0,89	46,066	263,22	1,52	1,18	1,59	9,00
ВН2-Е	179,53	400,91	39,85	145,19	27,90	6,48	25,58	3,571	18,65	65,38	3,35	8,57	1,33	8,74	1,24	39,16	243,27	1,13	1,13	1,51	9,29
ВН2-Ф	159,18	437,63	33,38	121,21	22,91	5,48	21,78	2,99	15,63	70,68	2,88	7,54	1,15	7,47	1,11	43,436	273,55	1,47	1,14	1,57	11,67
ВН2-Г	233,92	693,33	47,33	168,75	32,51	7,72	30,43	4,15	21,80	97,53	3,94	10,30	1,58	10,25	1,55	60,191	421,72	1,62	1,14	1,68	11,78
ВН3-С	232,09	775,83	54,94	197,14	39,01	9,18	32,32	4,55	23,20	65,03	3,92	10,06	1,57	10,38	1,50	65,641	424,16	1,57	1,21	1,65	7,90
ВН3-Д	182,61	613,26	42,96	153,43	30,29	7,10	25,46	3,54	18,05	51,50	3,09	7,95	1,24	8,17	1,18	51,373	317,55	1,58	1,19	1,65	7,94
ВН3-Е	273,87	978,77	64,82	228,61	45,82	10,62	37,95	5,41	27,38	77,20	4,68	12,12	1,89	12,43	1,80	74,71	394,36	1,65	1,19	1,62	7,86
ВН3-Ф	251,76	933,00	60,02	212,35	43,09	10,03	36,32	5,09	26,06	72,95	4,52	11,43	1,76	11,79	1,72	69,51	346,21	1,70	1,18	1,57	7,68
ВН4-Д	202,58	640,70	48,20	172,29	34,08	8,01	28,09	3,87	19,62	54,44	3,32	8,41	1,29	8,49	1,21	52,59	429,46	1,47	1,21	1,76	7,81
ВН4-Е	239,88	801,12	57,67	203,42	40,32	9,50	33,09	4,55	22,67	61,49	3,79	9,54	1,45	9,59	1,37	54,41	642,63	1,52	1,21	1,84	7,72
ВН4-Ф	253,67	709,78	57,76	207,16	39,56	9,17	33,56	4,57	22,99	67,77	3,92	9,93	1,53	9,78	1,41	49,81	545,56	1,36	1,17	1,91	8,24
ВН4-Г	227,65	626,51	52,33	188,73	36,73	8,46	31,15	4,34	22,14	63,99	3,79	9,70	1,50	9,84	1,42	50,01	373,42	1,34	1,17	1,70	8,04
WAD	22,91	30,16	4,48	17,06	3,24	0,85	3,42	0,47	2,73	27,40	0,57	1,59	0,25	1,53	0,26	10,96	162,79	0,79	1,18	1,10	22,97
GNR DD	86,01	381,48	22,35	79,51	1,6	3,69	12,42	1,77	8,78	24,24	1,50	3,84	0,60	3,93	0,56	20,92	410,55	1,88	1,22	1,61	7,68
DOL	56,89	129,71	13,51	51,40	9,96	2,23	8,63	1,22	6,27	22,89	1,12	2,85	0,43	2,83	0,43	10,77	72,08	1,13	1,12	1,48	9,70
B3-D	238,66	870,36	56,81	203,09	40,64	9,50	33,83	4,73	24,08	68,83	4,09	10,45	1,63	10,82	1,55	66,81	381,66	1,69	1,19	1,63	8,01

Аномалии Ce $\left(\frac{Ce_{SN}}{Ce_{SN}^*} \right)$ и Eu $\left(\frac{Eu_{SN}}{Eu_{SN}^*} \right)$ вычислены как коэффициенты нормализованных значений

(индекс «SN») по составу постархейского австралийского глинистого сланца PAAS [39] путем интерполяции содержаний соседних элементов (*) таким образом:

$$Ce_{SN}^* = 0,5La_{SN} + 0,5Pr_{SN} \quad [17]; \quad (1)$$

$$\frac{Ce_{SN}}{Ce_{SN}^*} = \frac{2[Ce]_{SN}}{[Sm]_{SN} + [Pr]_{SN}}; \quad (2)$$

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

Из-за аномального поведения La в зоне окисления традиционная формула (2) для вычисления аномальных значений Ce может вызывать завышения содержаний Ce. Поэтому П.Джосс и М.Лоуренс [5] предложили использование следующей формулы:

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

Потенциальные источники марганца. Одним из наиболее важных, но сложных вопросов в понимании формирования марганцевых месторождений является определение первичного источника растворов Mn. Большинство мировых месторождений марганца классифицируются по четырем категориям [1, 26, 35]:

- Осадочные марганцевые залежи – хемогенный тип рудных месторождений, образующийся в виде выпадения осадка из богатого марганцем раствора. Источником марганца может быть либо результат его растворения в процессе выветривания терригенных пород, либо гидротермальные растворы, сопровождающие островодужный вулканизм в морской среде.

- Магматогенные (гидротермальные и контактово-метасоматические) – гидротермальные рудные месторождения, которые образовались в результате осаждения богатых марганцем водных растворов в непосредственной близости от вулканических жерл.

- Месторождения коры выветривания, остаточные, инфильтрационные и др. – приповерхностное накопление оксигидроксидов и оксидов марганца в результате процессов выветривания и растворения марганценосных пород.

- Метаморфизованные образуются в результате регионального или контактового метаморфизма осадочных или магматогенных рудных скоплений. Обычно такие месторождения возникают в результате метаморфизма ранее существовавших месторождений марганца любого генезиса.

Южная Африка, как известно, включает в себя гигантские запасы палеопротерозойского рудного узла осадочных марганцевых руд в районе Калахари и карстовое месторождение Постмасбургской марганцевой залежи. Необходимо обратить внимание на ряд представлений о генезисе этих марганцевых месторождений в Южной Африке [21, 23, 42]. Например, руда на месторождениях Калахари состоит в основном из кутнагорита и браунита, т.е. из минералов, составляющих руду типа Маматван, и, в зоне ее вторичных изменений, известную как руда типа Вессель [15, 16, 19]. Предлагаемые рудогенетические модели варьируют от образования марганцевых руд за счет метасоматического изменения железомарганцевых формаций до хемогенно-осадочных моделей или вулканогенно-осадочного и трансгрессивно-регрессивного механизмов осадконакопления марганца, поступающего из дистального вулканического источника и из нижележащей формации Онгелук.

Моделью марганцевого рудогенеза последних лет является модель, предложенная Н.Биксом и др. в 2016 г. [7]. При этом, на примере рудообразования Постмасбургского месторождения предполагает карстовое выщелачивание богатых марганцем доломитов и остаточное накопление марганцевого вада, который впоследствии подвергался диагенетическим преобразованиям. В результате завершающего процесса увеличивалось содержание Mn [40].

Рис.2. Спектры распределения содержаний РЗЭ, нормированных по средним значениям РААС [39] для рудных образцов

Возвращаясь к рудам марганца региона Хайфельда, следует отметить, что вопросы генезиса этих залежей также обсуждались ранее в литературе [27, 32, 33]. В отличие от районов Калахари и Пост-масбургского месторождений марганца, здесь рудные минералы преимущественно состоят из марганцевых оксигидрооксидов: романешита, криптомелана, пиролюзита, литиофорита и вернадита. Преобладание этих минеральных фаз и отсутствие каких-либо марганцевых карбонатов и силикатов являются типичными признаками приповерхностных условий накопления рудных минералов. Очевидно, что они образовались в результате выветривания, выщелачивания, растворения и остаточного обогащения ранее существовавших марганценосных пород. Первичными марганценосными породами являются, в основном, доломиты Мальманийской подгруппы. Эти породы содержат в среднем до 8 % по массе MnO.

Петрографический анализ полированных аншлифов доломитов методом SEM-EDS показали наличие марганцевых карбонатов и силикатов в небольших вкраплениях. Первичными минералами здесь могли бы быть кутногорит, родохрозит и браунит. Однако при рентгеновском изучении этих образцов были отмечены только оксиды марганца. С.Рой [35, 36] предположил, что первоначальное присутствие родохрозита в качестве первичной марганцевой матрицы, впоследствии, в условиях низкой температуры и интенсивного окисления, приводит к образованию пиролюзита и криптомелана.

Генетическая модель Северо-Западного рудопроявления марганца. Для построения генетической модели рудопроявления Северо-Западное использованы результаты анализов содержаний редких и редкоземельных элементов в рудах, петрографические, минералогические и рентгено-спектральные анализы. Содержания редкоземельных элементов в образцах марганцевой руды, по постархейскому австралийскому глинистому сланцу, приведены на рис.2. $P3Э_{SN}$ в рудах характеризуются относительным обогащением легкими редкоземельными элементами.

Редкоземельные элементы группы $MREE_{SN}$ слегка приподняты по содержаниям над эталонными с резким понижением и выравниванием относительных концентраций в спектре тяжелых редкоземельных элементов ($HREE_{SN}$) (рис.2). На кривых распределения содержаний РЗЭ наблюдаются выраженные положительная аномалия Ce_{SN} и отрицательная аномалия Y_{SN} . Наличие положительной и отрицательной Ce_{SN} и Y_{SN} соответственно является характерной чертой гидрогенетических / гидрогенных минеральных осадков [13, 17, 25]. Эти аномалии и обогащение руды легкими редкоземельными элементами (LREE) наблюдаются в образцах с повышенными содержаниями гипергенных минералов: криптомелана и голландит-романешита.

Важно отметить, что образец марганцевого вада (WAD), напротив, характеризуется положительной аномалией по содержанию Y и отрицательной – по содержанию Ce, т.е. состав марганцевого вада ближе к особенностям составов прослоев черных углистых сланцев морского происхождения в разрезе подстилающих доломитов. Вероятно, можно заключить, что марганцевый вад образовался за счет диагенетического преобразования доломитов и прослоев углистых сланцев одновременно с формированием Постафриканской I поверхности поднятия и эрозии, что предшествовало образованию марганцевых конкреций [31, 33, 43].

Используя статистически обоснованные генетические диаграммы, можно отчетливо разделять руды гидрогенного, диагенетического и гидротермального происхождения [6, 7]. Результаты анализов образцов из рудопоявления Северо-Западное вынесены на тройную диаграмму с вершинами – Mn, Fe и Cu + Ni + Co, где выделяются поля составов руд, образованных в озерной среде и на условиях континентального шельфа. К.Николсон и соавторы предложили [30] бинарную диаграмму (Co + Ni) – (As + Cu + Mo + Pb + V + Zn), которая четко разделяет составы руд гипергенного и гидротермального происхождения. Надежность выводов по этим диаграммам подкрепляется данными распределений редких и редкоземельных элементов. Известно, что оксиды марганца содержат относительно высокое количество РЭ и РЗЭ, адсорбированных из водных растворов при осаждении минералов. Когерентное поведение редкоземельных элементов в природных средах

Рис.3. Гипергенные и гидрогенные руды Северо-Западного рудопоявления: а – диаграмма $Ce_{SN}/Ce^*_{SN}-Y_{SN}/Ho_{SN}$ с выделением полей составов руд различных генетических типов [5, 17]; б – диаграмма $Ce_{SN}/Ce^*_{SN}-EusN/Eu^*_{SN}$ демонстрирует относительно положительную корреляцию между аномалиями Eu и Ce [5]; в – график $Ce_{SN}/Ce^*_{SN}-Pr_{SN}/Pr^*_{SN}$, указывает на наличие сильной положительной аномалии Ce в исследуемых образцах [6]; г – аномалия $Ce_{SN}/Ce^*_{SN}-Nd$ подтверждает гидрогенетический характер исследуемых образцов, образованных в ходе седиментации рудных веществ из коллоидных золь при выщелачивании и растворении марганцесодержащих доломитов [5, 13]

Рис.4. Диаграммы генетической классификации марганцевого рудообразования: исследуемые образцы испытывают гидрогенетический рост из богатых марганцем золь, переносимых в суспензии из марганценосных доломитов в озерной (а) и гипергенной (б) обстановках, по [8, 30]

1 – образцы из Северо-Западного рудопроявления; 2 – месторождения Калахори; 3 – рудопроявления Уэст-Виц

Рис.5. Генетические диаграммы месторождений марганцевых руд: а – руды Северо-Западного рудопроявления сформировались в озерной обстановке; б – имеют признаки гидрогенного рудообразования

I – гидрогенное оруденение в зоне гипергенеза; II – диагенетическое поле минералообразования в зоне окисления; III – гидрогенное поле оруденения в условиях морского дна; IV – гидротермальное поле оруденения в условиях морского дна; 1 – образцы из Северо-Западного рудопроявления; 2 – образцы океанических железомарганцевых конкреций из островов Кука, по данным [13]; 3 – образцы из рудопроявления Рейдел, по данным [38]; 4 – образцы из рудопроявления марганца Уэст-Виц, по данным [33]; 5 – образцы из месторождения марганца Уоллис и Футуна, по данным [5]

позволило С.Сан, Ф.Макдоно [37], М.Бо и др. [17] и П.Джосо и др. [5] найти дополнительные критерии для генетической классификации рудного вещества, учитывающие соотношения между аномалиями Ce и Y и концентрацией Nd (рис.3).

Следует подчеркнуть, что составы руд из Северо-Западного рудопоявления на тройной диаграмме по Е.Боннати и др. [8] рассредоточены вдоль основания Fe-Mn, что указывает на преобладание этих элементов и подчиненное присутствие Co, Ni и Cu (рис.4, а). Гидротермальные образцы из марганцевого месторождения Калахари смещены в сторону Mn из-за меньшего содержания в них микроэлементов (Co + Cu + Ni). На диаграмме К.Николсона (рис.4, б) [30] показано распределение составов руд из Северо-Западного рудопоявления в поле гипергенного происхождения руд, эти образцы руды являются гидрогенетическими, в соответствии с диаграммами [5, 12]: отношение $Ce_{SN}/Ce_{SN}^* - Y_{SN}/Ho_{SN}$ (рис.3, а); $Ce_{SN}/Ce_{SN}^* - Nd$ (рис.3, з); Na-Mg (рис.5, а); (Cu + Ni + Co)–Zr (рис.5, б).

На основе наблюдаемых закономерностей распределения редкоземельных элементов и составов руд на генетических диаграммах модель Северо-Западного рудопоявления может быть определена следующим образом:

Рис.6. Начальные этапы образования Северо-Западного рудопоявления марганца: образование Мальманийских доломитов (а) и осаждение морских отложений (б)

1 – кварцит серии Черного Рифа (Ar₁); 2 – неоархейские Мальманийские доломиты (Ar₂); 3 – черный углистый сланец (?); 4 – базальтовые лавы Вентерсдорпа (Ar₁); 5 – граниты, гранито-гнейсы Каапваальского кратона; 6 – гидротермальные растворы, связанные с предыдущим вулканическим событием Вентерсдорпа; 7 – вулканическое извержение; 8 – речные системы (первый, второй и четвертый этапы)

Рис. 7. Этапы образования Северо-Западного рудопроявления марганца: разрушение марганценосных доломитов и прослоев углистых черных сланцев в зоне гипергенеза (а); образование терригенных отложений при падении уровня моря (б); образование марганцевых конкреций (в)

1 – марганцевые конкреции (N_1); 2 – марганцевый вад ($\text{K}_2\text{??}$); 3 – неоархейские Мальманийские доломиты (Ar_2); 4 – черный углистый сланец (??); 5 – кварцит серии Черного Рифа (Ar_1); 6 – базальтовые лавы Вентерсдорпа (Ar_1); 7 – граниты, гранито-гнейсы Каапваальского кратона; 8 – вулканическое извержение; 9 – речные системы (первый, второй и четвертый этапы); 10 – разломы; 11 – гидротермальные растворы, связанные с предыдущим вулканическим событием Вентерсдорпа

- Сначала, на платформенном этапе, образовалась преимущественно доломитовая толща неогархейских Мальманийских доломитов (Ar_2) в условиях морского бассейна, который был обогащен катионами марганца, магния, кальция и железа. Океанические водные растворы, вероятно, были обогащены рудными веществами из гидротермальных флюидов, извергавшихся в период предшествовавшего Вентерсдорпского вулканического события (Ar_1) (2,7 млрд лет). Не исключена вероятность поступления рудного вещества за счет эрозии близлежащей континентальной суши (рис.6, а).

- Позднее произошло повышение уровня моря, что привело к регрессивно-трансгрессивным циклам, зафиксированным в формировании трехслойных марганцевых рудных тел Хотазельской свиты [18, 29]. Трансгрессивный эпизод движения уровня моря задокументирован в Трансваальском регионе, где Мальманийские доломиты залегают поверх аллювиальных кварцевых аренитов формации Черного Рифа [9, 10, 18]. В течение трансгрессивного цикла Мальманийские доломиты оказались на суше в типичном открытом Трансваальском Эпейрическом море, которое покрывало большую часть Южноафриканского ландшафта на северном и западном флангах Каапваальского кратона (рис.6, б)

- В позднем мелу и среднем кайнозое были зафиксированы два поднятия и эрозии постафриканской поверхности суши [11, 31], которые привели к денудации Мальманийских доломитов и углистых сланцев под действием поверхностного химического выветривания метеорными водами. Эти эрозионные события известны как Постафриканская I и Постафриканская II поверхности поднятия и эрозии [38]. Эксгумированные марганценовые доломиты проходили процесс интенсивного химического выветривания и растворения, что привело к выщелачиванию рудных компонентов (Fe, Mn, Ca, Mg и др.) в окружающую среду. Поднятие территории дало начало формированию Постафриканской I поверхности эрозии примерно 77 млн лет назад [43]. Началось образование марганцевого вада за счет разрушения углистых сланцев (рис.7, а). Этот процесс отразился в разрезах рудной залежи Северо-Западного рудопроявления, где видны глинистые прослои в марганцевом ваде. С помощью рентгеновского дифракционного анализа удалось установить повышенные содержания глинистого материала и литиофорита в марганцевом ваде. Дополнительную информацию по этому поводу дает спектр редкоземельных элементов (рис.7, б) с отрицательной аномалией по содержанию Ce. Это говорит о раннем образовании марганцевого вада на Постафриканской I поверхности пенеплена, предшествующего образованию марганцевых конкреций. Материал, из которого образовался марганцевый вад, является черным углистым сланцем нижней Мальманийской подгруппы.

- Во время второго события – региональной эрозии – произошло образование марганцевых конкреций с рудным веществом, сформированным за счет выщелачивания и растворения марганценовых доломитов Мальманийской подгруппы в озерной обстановке (рис.7, в). Рудные компоненты поступали в вышележащую водную толщу в виде марганцевых коллоидов. Это видно из графиков распределения содержаний редкоземельных элементов. Здесь составы образцов доломита идеально совпадают составами марганцевых конкреций (см. рис.2).

Заключение. Индикаторные свойства редких и редкоземельных элементов в марганцевых конкрециях и ваде Северо-Западного марганцевого рудопроявления позволили восстановить последовательность формирования залежей марганцевой руды в пределах рудопроявления Северо-Западное. Полученные фактические данные на основе представительного объема проб, образцов, данных анализов методами SEM-EDS, XRF и ICP-MS позволили обосновать генетическую модель многофакторного процесса марганцевого рудогенеза в Северо-Западной провинции Южно-Африканской Республики.

В связи с этим, возникает возможность использования индикаторных свойств редких и редкоземельных элементов для восстановления генетической истории новых, еще не изученных, рудопроявлений марганцевых руд по аналогии с результатами, полученными в данной работе. Свойства индикаторных элементов Cu, Ni, Co, Pr, Ce, La и высокозарядных элементов Y и Zr обеспечивают надежность определения источников марганца при изучении новых перспективных месторождений.

Гипергенные марганцевые залежи характеризуются оксидными фазами марганца, которые являются продуктами вторичного обогащения в результате приповерхностного выветривания и растворения первичных марганценосных пород. Как и другие гипергенные месторождения, Северо-Западное марганцевое рудопроявление состоит в основном из марганцевых оксидов высокого валентного состояния Mn^{4+} . Эти минералы известны своими физико-химическими свойствами, позволяющими при выпадении осадков извлекать из водных растворов относительно высокие концентрации редких и редкоземельных элементов. Особенность геохимии указанных элементов может быть использована в определении источника рудных веществ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кулешов В.Н. Марганцевые породы и руды: геохимия изотопов, генезис, эволюция рудогенеза: Монография. М.: Научный мир, 2013. 508 с.
2. Цыкин Р.А. Гипергенные марганцевые руды Центральной Сибири // Журнал Сибирского федерального университета. Техника и технологии. 2008. Т. 1. № 1. С. 3-16.
3. Юдович Я.Э. Геохимия марганца в процессах гипергенеза: обзор / Я.Э.Юдович, М.П.Кетрис // Биосфера. 2013. Т. 5. № 1. С. 21-36.
4. Юдович Я.Э. Основные закономерности геохимии марганца / Я.Э.Юдович, М.П.Кетрис. Сыктывкар: Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук, 2013. 40 с.
5. A new Discrimination scheme for oceanic ferromanganese deposits using high field strength and rare earth elements / P.Josso, E.Pelleter, O.Pourret et al. // Ore Geology Reviews. 2017. Vol. 87. P. 3-15. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2016.09.003
6. Bau M. Distribution of yttrium and rare-earth elements in the Penge and Kuruman iron-formations, Transvaal Supergroup, South Africa / M.Bau, P.Dulski // Precambrian Research. 1996. Vol. 79. Iss. 1-2. P. 37-55. DOI: 10.1016/0301-9268(95)00087-9
7. Beukes N.J. Manganese deposits of Africa / N.J.Beukes, E.W.Swindell, H.Wabo // Episodes Journal of International Geoscience. 2016. Vol. 39. Iss. 2. P. 285-317. DOI: 10.18814/epiugs/2016/v39i2/95779
8. Bonatti E. Classification and genesis of submarine iron manganese deposits / E.Bonatti, T.Kraemer, H.Rydell // Ferromanganese Deposits of the Ocean Floor, 1972. P. 473-489.
9. Button A. The stratigraphic history of the Malmani Dolomite in the eastern and north-eastern Transvaal // South African Journal of Geology. 1973. Vol. 76. Iss. 3. P. 229-247. DOI: 10.10520/AJA10120750_282
10. Button A. Geochemistry of the Malmani Dolomite of the Transvaal Supergroup in the Northeastern Transvaal // Economic Geology Research Unit. 1975. Vol. 97. P. 1-21.
11. 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 // Memoir of the Geological Society of America. 2008. Vol. 201. P. 66.
12. Comparison of the partitioning behaviours of yttrium, rare earth elements, and titanium between hydrogenetic marine ferromanganese crusts and seawater / M.Bau, A.Koschinsky, P.Dulski, J.R.Hein // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1996. Vol. 60. Iss. 10. P. 1709-1725. DOI: 10.1016/0016-7037(96)00063-4
13. Critical metals in manganese nodules from the Cook Islands EEZ, abundances and distributions / R.Hein, F.Spinardi, N.Okamoto Mizell et al. // Ore Geology Reviews. 2015. Vol. 68. P. 97-116. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2014.12.011
14. Deep Sea Minerals: Manganese Nodules, a physical, biological, environmental, and technical review / E.Baker, Y.Beaudoin (Editors) // SPC. 2013. Vol. 1B. Secretariat of the Pacific Community. 51 p.
15. de Villiers J. The manganese deposits of the Union of South Africa. Geological Survey of South Africa Handbook 2. Pretoria: Government Printer, 1960. 263 p.
16. de Villiers P. The geology and mineralogy of the Kalahari Manganese Field north of Sishen, Cape Province. Pretoria: Geological Survey of South Africa, Memoir 59, 1970, p. 84.
17. Discriminating between different genetic types of marine ferro-manganese crusts and nodules based on rare earth elements and yttrium / M.Bau, K.Schmidt, A.Koschinsky et al. // Chemical Geology. 2014. Vol. 381. P. 1-9. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2014.05.004
18. Eriksson K. Cyclic sedimentation in the Malmani Dolomite, Potchefstroom Synclinorium // Geological Society of South Africa. 1972. Vol. 75. Iss. 2. P. 85-97. DOI: 10.10520/AJA10120750_2731
19. Frankel J. Manganese ores from the Kuruman district, Cape Province, South Africa // Economic Geology. 1958. Vol. 53. P. 577-597. DOI: 10.2113/gsecongeo.53.5.577
20. Geochemistry and Re-Os systematics of manganese deposits from the Santa Rosalia Basin and adjacent area in Baja California Sur, Mexico / R.Del Rio Salas, J.Ruiz, L.Ochoa-Landin et al. // Mineralium Deposita. 2008. Vol. 43. Iss. 4. P. 467-482. DOI: 10.1007/s00126-008-0177-3
21. Gutzmer, J. Genesis and alteration of the Kalahari and Postmasburg Manganese Deposits, Griqualand West, South Africa: PhD dissertation, University of Johannesburg. South Africa, 1996, p. 490.
22. 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. Iss. 2. P. 302-313.
23. Kleyenstuber A. The mineralogy of the manganese bearing Hotazel Formation of the Proterozoic Transvaal Sequence in Griqualand West, South Africa // Transactions of the Geological Society of South Africa. 1984. Vol. 87. Iss. 3. P. 257-272.
24. Manganese nodules in the Miocene Bahia Inglesa Formation, north-central Chile: Petrography, geochemistry, genesis and palaeoceanographic significance / L.E.Achurra, J.P.Lacassie, J.P.Le Roux et al. // Sedimentary geology. 2009. Vol. 217. Iss. 1-4. P. 128-139. DOI: 10.1016/j.sedgeo.2009.03.016

25. 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
26. Maynard J.B. The chemistry of manganese ores through time: a signal of increasing diversity of earth-surface environments // *Economic Geology*. 2010. Vol. 105. Iss. 3. P. 535-552. DOI: 10.2113/gsecongeo.105.3.535
27. 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
28. 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.Roelandts // *Geological Society of London, Special Publication*. 1997. Vol. 119. P. 199-211. DOI: 10.1144/GSL.SP.1997.119.01.13
29. Nel C. The Mamatwan manganese mine of the Kalahari manganese Field / C.Nel, N.Beukes, J.De Villiers // *Mineral Deposits of Southern Africa*. Geological Society of South Africa. 1986. Vol. 1. P. 963-978.
30. 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. Iss. 1. P. 117-121. DOI: 10.1144/GSL.SP.1997.119.01.08
31. Partridge T.C. Geomorphologic evolution of Southern Africa since Mesozoic / T.C.Partridge, R.R.Maud // *South African Journal of Geology*. 1987. Vol. 90. Iss. 2. P. 179-208. DOI: 10.520/AJA10120750_958
32. 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
33. 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
34. Rare earth elements and yttrium in ferromanganese deposits from the South China Sea: distribution, composition and resource considerations / Yi Zhong, Zhong Chen, Francisco Javier Gonzalez et al. // *Acta Oceanologica Sinica*. 2019. Vol. 37. Iss. 7. P. 41-54. DOI: 10.1007/s13131-018-1205-5
35. Roy S. Environments and processes of manganese deposits // *Economic Geology*. 1992. Vol. 87. № 5. P. 1218-1236. DOI: 10.2113/gsecongeo.87.5.1218
36. Roy S. Sedimentary manganese metallogenesis in response to the evolution of the Earth system // *Earth Science reviews*. 2006. Vol. 77. Iss. 4. P. 273-305. DOI: 10.1016/j.earscirev.2006.03.004
37. Sun S. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes / S.Sun, W.McDonough // *Geological Society of London*. 1989. Vol. 42. P. 313-345. DOI: 10.1144/GSL.SP.1989.042.01.19
38. Supergene ferromanganese wad deposits derived from Permian Karoo Strata along the late Cretaceous-mid-Tertiary African land surface, Ryedale, South Africa / A.Pack, J.Gutzmer, N.Beukes, H.Van Niekerk // *Economic Geology*. 2000. Vol. 95. № 1. P. 203-220. DOI: 10.2113/gsecongeo.95.1.203
39. Taylor S.R. The Continental Crust: Its Composition and Evolution / S.R.Taylor, S.M.McLennan. Oxford : Blackwell Scientific, 1985. 312 p.
40. The Role of Hydrothermal Activity in the Formation of Karst-Hosted Manganese Deposits of the Postmasburg Mn Field, Northern Cape Province, South Africa / J.Fairey, J.Timmerman, M.Sudo, H.Tsikos // *Minerals*. 2019. Vol. 9. Iss. 7. № 408. DOI: 10.3390/min9070408
41. Toth J. Deposition of submarine crusts rich in manganese and iron // *Geological Society of America Bulletin*. 1980. Vol. 91. Iss. 1. P. 44-54. DOI: 10.1130/0016-7606(1980)91<44:DOSCRI>2.0.CO;2
42. Tsikos H. Petrographic and geochemical constraints on the origin and post-depositional history of the Hotazel Iron-Manganese Deposits, Kalahari Manganese Field, South Africa: PhD dissertation. Rhodes University, South Africa, 1999. 292 p.
43. 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
44. Varentsov I.M. Manganese Ores of Supergene Zone: Geochemistry of Formation. Springer, 1996. Vol. 8. 302 p. DOI: 10.1007/978-94-017-2174-5

А.Н.Евдокимов, д-р геол.-минерал. наук, профессор, <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.