

УДК 550.42 + 553.3

РЕДКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ — МАРКЕРЫ ОБСТАНОВОК ФОРМИРОВАНИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЙ МАРГАНЦЕВЫХ И ЖЕЛЕЗНЫХ РУД ПЛОЩАДЕЙ КАЛАХАРИ И ПОСТМАСБУРГ (ЮАР). СООБЩЕНИЕ 2. ЖЕЛЕЗО- И МАРГАНЦЕВОРУДНАЯ ПЛОЩАДЬ ПОСТМАСБУРГ

© 2019 г. **И. М. Варенцов¹**, **В. Н. Кулешов^{2, *}**

¹ *Географо-экологический факультет Московского государственного областного университета*

105005 Москва, ул. Радио, 10 А

² *Геологический институт РАН*

119017 Москва, Пыжевский переулок, 7

**E-mail: vnkuleshov@mail.ru*

Поступила в редакцию 29.06.2016 г.

В мировых ресурсах марганцевых и железных руд существенное место принадлежит месторождениям площади Постмасбург Южной Африки, заключенных в породах Трансваальской Супегруппы. Рудные залежи имеют природу карстовых остаточных накоплений. Ряд элементов (В, Сг, Ni, Zn, Ge, As, Se, Mo, Ag, Cd, Sb, Te, W, Pb, REE) образует характерную ассоциацию, проливающую свет на геохимию процессов рудообразования. Из них наиболее репрезентативные элементы: Mo, As, Ag и REE. Молибден отличается хемосорбционным инкорпорационным характером накопления в рассматриваемых рудах, нередко с образованием эпиктических нарастаний минералов типа ферримолибдата. Мышьяк, выщелоченный из пород субстрата и аккумулярованный в карстовых Mn-Fe- и Fe-рудах, отражает суммарное воздействие доминирующих оксидных минералов железа на его мобильность. Поведение серебра контролируется процессами гипергенного изменения архейско-раннепротерозойских карбонатных пород и полосчатых железных руд (ПЖР). Сопоставление распределения P3Э в карстовых Fe-, Mn-Fe- и Mn-рудах и в полосчатых железных рудах показывает, что они характеризуются близкими величинами цериевой (С/Сe*) и европиевой (Eu/Eu*) аномалий, но различаются по фракционированию тяжелых и легких P3Э (типичны величины: Ce/Ce* = 0.7–1.0; Eu/Eu* = 0.8–1.1). Полосчатые железные руды и ассоциирующие с ними марганцеворудные месторождения аккумуляровались в краевом аноксидно-дизоксидном морском бассейне, который был ограничен континентальной сушей. Аноксидные и дизоксидные условия были следствием интенсивной гидротермальной активности.

Ключевые слова: железные руды, железомарганцевые руды, карст, рудная площадь Постмасбург, P3Э, нижний протерозой.

DOI: 10.31857/S0024-497X20195466-485

В марганцевых месторождениях докембрия, располагающихся на суше, заключено 83.6% мировых запасов марганцевых руд, ассоциирующихся с осадочными породами, что в пересчете на Mn составляет примерно 5.2 млрд т [Beukes, 1983; USGS Mineral ..., 2009; Varentsov, 1996; Beukes, Gutzmer, 2009]. Из них около 77% Mn приходится на палеопротерозойские месторождения (2.2 млрд лет) марганцеворудных площадей Калахари и Постмасбург, находящихся в северных районах Капской провинции Южной Африки (рис. 1). Запасы других докембрийских месторождений марганца (3.0–0.6 млрд лет) составляют 6.6% мировых запасов, тогда как с отложениями фанерозоя связано 16.4%. Таким образом, в узком геохронологическом интерва-

ле (2.00–2.25 млрд лет) заключены грандиозные запасы как оксидных марганцевых руд, так и их карбонатных разновидностей.

В предыдущей статье [Варенцов, Кулешов, 2019] отмечалось, что на палеопротерозойские породы (возраст 2.2 млрд лет) марганцеворудной площади Калахари (Южная Африка) приходится около 77% мировых запасов марганца, или 4 млрд т Mn. В балансе запасов марганцевых и железных руд Южной Африки важное место принадлежит марганцевым, железомарганцевым и железным рудам месторождений площади Постмасбург: запасы около 100 млрд т, при содержании Fe — 11.5–65.0% и Mn — 24.6–40.0% [USGS Mineral ..., 2009]. Основная часть этих руд

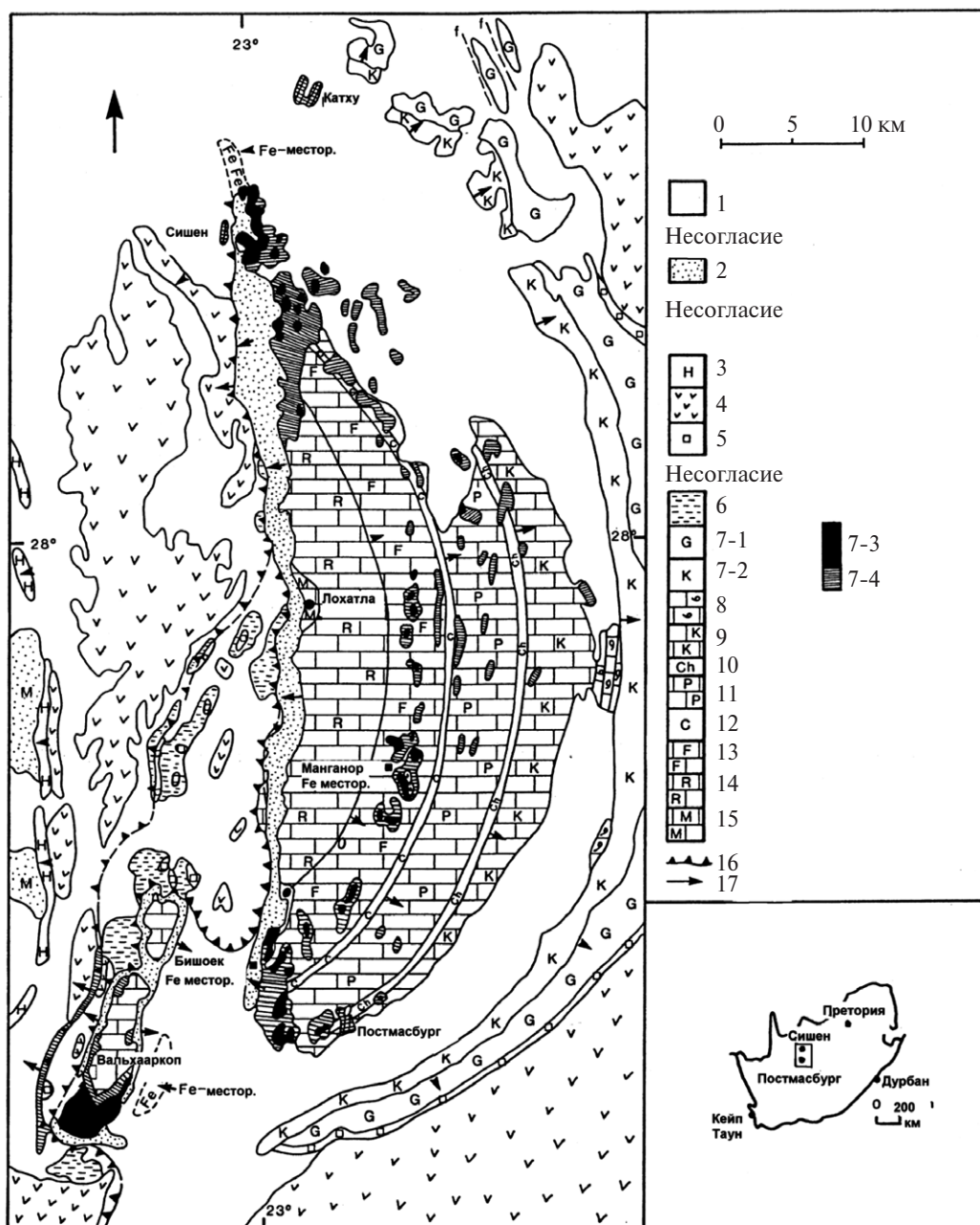


Рис. 1. Геологическая карта марганцеворудного района Постмасбург и купола Мареман [Gutzmer, Veukes, 1996].
 1 — Формация Калахари: пески и известняковые стяжения; 2 — Формация Мапеди и Формация Гамагара Группы Олифантшоек: кварциты, глинистые сланцы; 3 — Подгруппа Вэльватер: Формация ПЖР, доломиты, марганцевые руды; 4 — Формация Онжелук: андезитовые лавы; 5 — Формация Макганиен: диамиктиты; 6 — Подгруппа Кегас: формация ПЖР, кварцевые грауваки; 7 — Подгруппа Асбешоувел: 7-1 — Формация ПЖР Грикватаун (G), 7-2 — Формация ПЖР Куруман (K), 7-3 — Формация ПЖР Манганор, 7-4 — Брекчия Вальхааркоп; 8–15 — Подгруппа Кэмпбеллрэнд, карбонаты, сланцы: 8 — Формация Гамохаан, 9 — Формация Когельбеен, 10 — Формация Клиппан, 11 — Формация Папкуиль, 12 — Формация Клипфонтейнхеулвел, 13 — Формация Файерфильд, 14 — Формация Рейвилло, 15 — Формация Монтевилль; 16 — надвиги; 17 — падение слоев.

заклучена в породах Трансваальской Супегруппы (возраст 2.65–2.10 млрд лет).

На геохронологическом рубеже 2.0–2.25 млрд лет в истории Земли произошли уникальные события “Великого Глобального События Ок-

сигенизации” и “Окончание Глобального Оледенения”, с которыми связана глобальная аккумуляция главных ресурсов полосчатых железных руд (ПЖР) и марганца. Гипергенные и гидротермальные продукты изменения этих руд, а также

крупнейшие месторождения руд марганца и железа в корах выветривания и карстовых структурах рудоносной площади Постмасбурга, представляют главный объект наших исследований (см. рис. 1).

Приведенные в работе геохимические данные представляют научный интерес, поскольку геохимия Mn в полосчатых железистых кварцитах (джеспилитах) докембрия и продуктах их гипергенного изменения, широко развитых во многих докембрийских массивах Южной Африки, изучена крайне неравномерно или фрагментарно.

Объектом исследований являлась коллекция представительных штучных образцов, отобранных И. М. Варенцовым в сентябре 1993 г. во время полевых экскурсий Южно-Африканской рабочей группы Проекта 318 Международной программы геологической корреляции (IGCP Project 318): “Генезис и корреляция морских полиметаллических оксидов” и Комиссии по марганцу Международной Ассоциации по генезису рудных месторождений (IAGOD). Полевые работы проводились под руководством и в тесном сотрудничестве с проф. Н.Дж. Бьюксом, Й. Гутцмером (Геологический факультет Рэнд Африкаанс университета, Йоханнесбург, ЮАР) и А. Кляенштюбером, Совет по минеральной технологии, Рэндбург, ЮАР [Beukes et al., 1993].

ЖЕЛЕЗНЫЕ И МАРГАНЦЕВЫЕ РУДЫ ПЛОЩАДИ ПОСТМАСБУРГ

Месторождения марганцевых и железных руд площади Постмасбург также, как и ранее рассмотренных марганцевых руд площади Калахари [Варенцов, Кулешов, 2019] принадлежат к единой архей-протерозойской седиментологической системе — Трансваальской Супергруппе. В геологической истории ее формирования выделяется несколько седиментационных этапов, во время которых накапливались разные по составу и генезису (карбонатные, терригенные, кремнистые, вулканогенные и др.) породы, как в морских, так и в континентальных условиях; также существовали периоды, когда были сформированы диамектиты и красноцветные континентальные отложения [Button, Vos, 1977; Beukes, 1983, 1984, 1987; Beukes, Smit, 1987; Walraven, Martini, 1995; Cornell, Shutte, 1995; Cornell et al., 1996, 1998; Summer, Bowring, 1996; Evans et al., 1997; Martin et al., 1998; Gutzmer, Beukes, 1996, 1998; Bekker et al., 2001; Eriksson et al., 2002; 2005;

Hannah et al., 2004; Summer, Grotzinger, 2004; Summer, Beukes, 2006; Coetzee et al., 2006; Polteau et al., 2006].

Важно отметить, что процессы образования руд марганца и железа были тесно связаны с периодами глубокой гипергенной переработки осадочных пород Трансваальской Супергруппы, во время которых были образованы месторождения рассматриваемой площади.

Постмасбургская площадь железных и марганцевых руд локализована в пределах купола Маремане, в поле распространения доломитов Подгруппы Кэмпбеллрэнд и формации полосчатых железных руд (ПЖР) Подгруппы Асбестос Хиллс, принадлежащей к ранней части палеопротерозойской Трансваальской Супергруппы (см. рис. 1) [Grobbehaar, Beukes, 1986; Beukes, 1987; Plehve-Leisen, Klemm, 1995; Gutzmer, Beukes, 1997]. Западнее указанной структуры Трансваальская Супергруппа несогласно перекрывается красноцветными отложениями Формации Гамагара палеопротерозойского возраста (2.2–1.9 млрд лет). Более древние породы Трансваальской Супергруппы, включая формации ПЖР, диамектиты и андезитовые лавы, с запада надвинуты на Формацию Гамагара по разлому вдоль хребта Блэк Ридж [Beukes, Smit, 1987].

Марганцевые и тесно ассоциирующие с ними гематитовые железные руды развиты вдоль пред-эрозионного несогласия с Формацией Гамагара [Grobbehaar, Beukes, 1986], либо находятся непосредственно под ним. Образование железных руд связано с гематитизацией Формации ПЖР Асбестос Хиллс и с последующей переработкой этих руд, сохранившихся в виде скоплений в крупных карстовых воронкоподобных депрессиях.

В пределах рудоносной площади Постмасбург руды марганца и железа образуют Восточный и Западный рудные пояса [Plehve-Leisen, Klemm, 1995]. Руды подразделяются на железистые и кремнистые. Железистые руды составляют основную часть запасов и характерны для месторождений Западного пояса, вытянутого вдоль центральной части хребта Гамагара. Руды этого типа до недавнего времени добывали на месторождениях Бишоп, Лохатлха, Глосестер и карьере Палинг.

Кремнистые руды развиты в Восточном поясе, вдоль цепи холмовидных поднятий Клиффон-

тейн, а также северного и южного окончаний хребта Гамагара. Они разрабатывались на месторождениях Бишок, Капствел, Пенсфонтейн и Клифонтейн (см. рис. 1).

Генезис этих месторождений до последних лет оставался предметом дискуссий. Однако в настоящее время доминирует концепция гипергенного (карстового) происхождения этих руд, в разной мере затронутых метаморфизмом низших ступеней (до фации зеленых сланцев) [Grobbehaar, Beukes, 1986; Plehve-Leisen, Klemm, 1995; Varentsov, 1996; Gutzmer, Beukes, 1996, 1997].

В результате гипергенной переработки ПЖР сформировались гематитовые галечниковые конгломераты, которые залегают в основании Формации Гамагара. Высококачественные гематитовые руды представлены почти чистым

гематитом (обр. Вар-19, табл. 1). Их образование связано с практически повсеместным выщелачиванием кремнезема из железорудных кварцитов и замещением силицитов Fe-Mn-оксигидроксидами.

Марганцевые руды формировались в результате карстообразования в доломитах как остаточные рентгеноаморфные (вадовые или, весьма вероятно, вернадитовые) накопления (рис. 2, рис. 3). Последние обычно выполняют карстовые пустоты, воронки, полости. Руды массивные, нередко с неясно выраженной слоистой текстурой, плотные, перекристаллизованные (до крупнокристаллических). Некоторые из протерозойских биксбиитовых руд испытали вторичное концентрирование и представляют собой “обломочные” руды, залегающие в современных карстовых полостях, вскрываемых при разработке месторождений.

Таблица 1. Содержание (% вес.) главных химических элементов в Mn-Fe- и Fe-рудах месторождений площади Постмасбург (ЮАР)

№ п/п	№ обр. *)	Si	Al	Fe(III)	Fe(II)	Mn(II)	Mn(IV)	CO ₂	Al/Si	F(II)/Fe	Mn(II)/Mn	Mn/Fe
Джеспилит												
1	Вар-3а	23.87	0.48	32.34	0.40	0.07	не обн.	не обн.	0.02	0.01	1.00	0.002
Fe-руды карстовые												
2	Вар-1	1.32	1.38	64.62	0.17	0.09	не обн.	не обн.	1.04	0.003	1.00	0.001
3	Вар-1а	0.70	1.11	67.82	0.40	0.07	не обн.	не обн.	1.59	0.006	1.00	0.001
4	Вар-19	0.47	0.65	65.57	0.45	0.15	не обн.	не обн.	1.38	0.007	1.00	0.002
Среднее содержание		0.83	1.05	66.00	0.34	0.10	не обн.	не обн.	1.34	0.005	1.00	0.001
Mn-Fe-руды карстовые												
5	Вар-4	0.55	3.77	1.15	-	6.31	36.11	0.15	6.85	-	0.15	36.89
6	Вар-5а	5.66	11.05	25.15	-	3.41	9.88	0	1.95	-	0.26	0.53
7	Вар-5	36.74	0.04	6.08	-	0.22	4.05	0	0.001	-	0.05	0.70
8	Вар-7	12.16	0.48	44.56	-	0.56	3.78	0	0.04	-	0.13	0.10
9	Вар-7а	0.45	1.14	22.23	-	12.50	25.34	0.23	2.53	-	0.33	1.70
10	Вар-8	0.93	1.40	25.34	-	7.48	22.18	0.29	1.50	-	0.25	1.17
Среднее содержание		9.41	2.98	20.75	-	5.08	16.89	0.11	2.14	-	1.19	6.85

Примечание. *) Вар-1 и Вар-1а — гематитовая руда, залегающая над остаточной карстовой кремнистой брекчией, шахта Бишек; Вар-3а — джеспилит реликтовый, линзовиднослоистый, шахта Бишек; Вар-4 — железомарганцевая руда карстовая, глиноземистая с диаспором-литофоритом, неяснослоистая до массивной, шахта Лохатла; Вар-5 — железомарганцевая руда карстовая, обломочная с неравномерной пятнисто-комковатой текстурой минерализации обломков, шахта Лохатла; Вар-5а — железомарганцевая руда карстовая, глиноземистая, слоисто-диаспоровая, неяснослоистая до массивной, шахта Лохатла; Вар-7 — гематитовая руда, карстовая, месторождение Рооинекке; Вар-7а — железомарганцевая баритсодержащая карстовая руда, массивная, неравномерно пятнистая, месторождение Рооинекке; Вар-8 — железомарганцевая баритсодержащая карстовая руда, массивная, неравномерно полосчатая, месторождение Рооинекке; Вар-19 — гематитовая руда, карстовая, неяснослоистая до массивной, Шахта Сишен. Прочерк — нет данных; не обн. — не обнаружено.

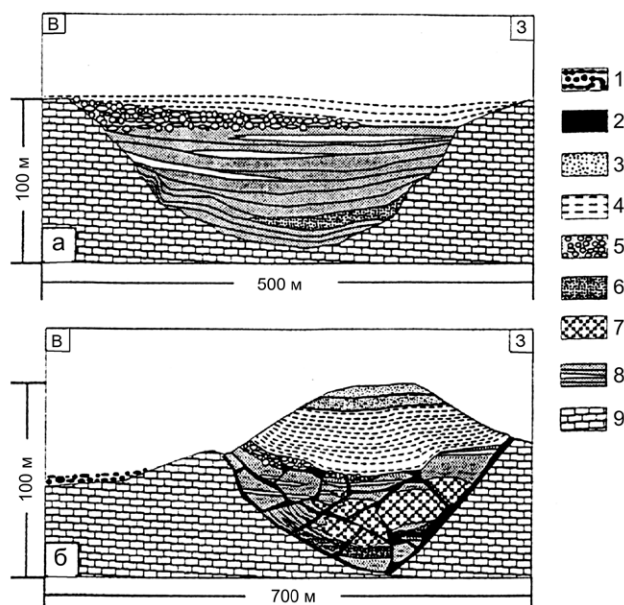


Рис. 2. Модель происхождения железистых марганцевых руд Западного Пояса марганцеворудного района Постмасбург, Южная Африка [Gutmer, Beukes, 1996, 1997].

а — слоистая толща, сложенная смесью бокситовых глин и железомарганцевого вада (рентгеноамфные Fe-Mn-оксигидроксиды), глинистыми линзами и слоями конгломератов, залегающими в открытых карстовых депрессиях Формации Рейвилло и погребенными под гематитовыми конгломератами и латеритными глинами Формации Гамагара;

б — отложения, измененные зеленосланцевым метаморфизмом, впоследствии экспонированные и подвергшиеся эрозии в поверхностных условиях. В результате гипергенных изменений возобновился процесс карстообразования, который сопровождался брекчированием марганцеворудных тел, формированием раманешитовых и вадовых корок, накоплением аллювиальных железистых конгломератов. 1 — современные аллювиальные железистые конгломераты; 2 — современные гипергенные вадовые накопления; 3 — кварцит Формации Мархаспорт; 4 — глинистый сланец Формации Сишен; 5 — гематитовый галечниковый конгломерат Формации Доомфонтейн; 6 — конгломератовые прослои; 7 — линзовидные залежи крупнокристаллической богатой биксбитом руды, массивной или пористой; 8 — осадок, сложенный бокситовой глиной — вадом и/или железной рудой; 9 — доломит Формации Кэмпбеллрэнд.

Руды Западного пояса

Железные руды Западного пояса (см. рис. 1) слагают базальное основание Формации Гамагара в центральной части хребта Гамагара, где эта толща несогласно перекрывает богатые марганцем доломиты Формации Рейвилло. Высокоглиноземистые сланцы и гематитовые галечниковые конгломераты Формации Гамагара согласно

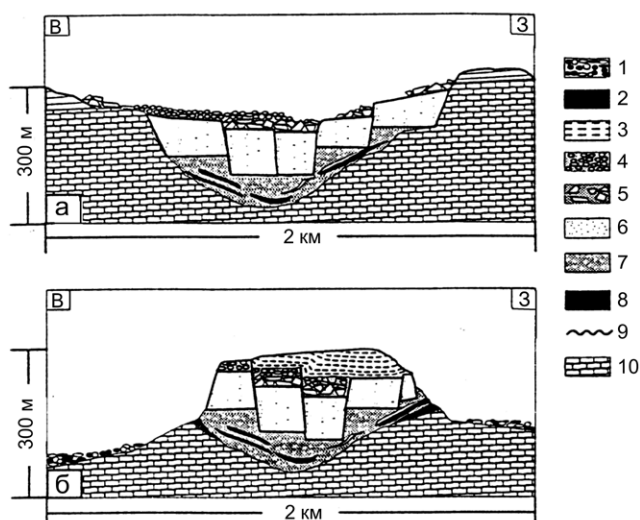


Рис. 3. Модель происхождения Брекчии Вольхааркоп и ассоциирующих марганцевых руд Восточного Пояса марганцеворудной площади Постмасбург, Южная Африка [Gutzmer, Beukes, 1996, 1997].

а — кремневая брекчия Вольхааркоп, накопившаяся как остаточный осадок в карстовых полостях. Позднее в полости оползли, сгружались крупные фрагменты и блоки гематитизированной Формации Манганор, первоначально представленной полосчатыми железными рудами. Речные флювиальные конгломераты, состоящие из переработанных фрагментов формации ПЖР покрывают оползшие реликты; б — в результате последующего захоронения и зеленосланцевого метаморфизма, а затем экспозиции этих пород в поверхностные условия, сопровождавшейся эрозией, произошла инверсия рельефа. Обломочный материал, выполнявший карстовые полости и воронки, заметно возвышался над окружающими доломитами Формации Кэммбеллрэнд. У подножия таких холмов накапливались аллювиальные железистые конгломераты.

1 — современные аллювиальные железистые конгломераты; 2 — современные гипергенные вадовые накопления; 3 — глинистый сланец Формации Сишен; 4 — гематит Формации Доофонтейн, галечниковый конгломерат; 5 — брекчия, сложенная фрагментами Формации ПЖР Блинклип; 6 — формация ПЖР Асбестос Хиллс; 7 — брекчия, сложенная фрагментами Формации ПЖР Волхааркоп; 8 — кремнистые марганцевые руды; 9 — граница несогласная, вследствие обрушения пород под действием циркулирующих растворов; 10 — доломиты Формации Кэмпбеллрэнд.

залегают на железистых марганцевых рудах, находящихся в карстовых депрессиях в доломитах Кэмпбеллрэнд. Конгломераты и глинистые сланцы отлагались в обстановках аллювиальных и пойменных равнин. Высокоглиноземистые глинистые сланцы сложены пирофиллитом, диаспором и каолинитом с переменным содержанием гематита и подчиненными количествами иллита, анатаза, и рутила.

Для железистых марганцевых руд этого пояса типичны мелко- и крупнозернистые разновидности. Мелкозернистые слоистые руды состоят из биксбиита, браунита и эфесита; присутствует также диаспор. В рудах нередко наблюдается смятая, нарушенная слоистость. В отличие от мелкозернистых разновидностей, для крупнозернистых руд типичны кавернозность, массивный облик, идиобластическая структура и признаки брекчирования. Такие руды образуют неправильные линзы внутри мелкозернистых слоистых разновидностей, отличаясь от последних, обильными выделениями крупнозернистого, богатого железом биксбиита, ассоциирующего с весьма крупнозернистыми диаспором и эфеситом.

Геологические данные свидетельствуют о том, что рассматриваемые рудные залежи представляют собой карстовые остаточные накопления (см. рис. 2), аккумулярованные в период интенсивного выветривания, которое хронологически предшествовало отложению в поздне-палеопротерозойское время осадков Группы Олифантшоек [Grobbelaar, Beukes, 1986; Plehve-Leisen, Klemm, 1995; Gutzmer, Beukes, 1997]. Богатые марганцем и железом закарстованные доломиты Подгруппы Кэмбеллрэнд выполняли функцию не только вмещающих пород, но и служили источником рудообразующих металлов.

Необходимо подчеркнуть, что железистые марганцевые руды Западного Пояса отлагались совместно с латеритными глинами (нижние высокоглиноземистые сланцы Формации Гамагара).

Марганцерудные тела секутся линзами и жилами низкотемпературного гидротермального барита и крупнозернистого гематита (спекуларита).

Среди продуктов современного выветривания марганцево-и железорудных пород преобладают романешит, криптомелан, литиофорит и пиролюзит.

Бескремнистые марганцевые и железистые руды залегают на доломитах формации Рейвилло вдоль центральной части хребта Гамагара и непосредственно перекрываются конгломератовой пачкой Доорнфонтейн формации Гамагара. В палеокарстовых депрессиях, развитых в доломитах, хорошо видно, что железистые марганцевые рудные тела располагаются ниже конгломератов. Мощность марганцевых накоплений в глубоких депрессиях, например, месторождения Лохатлха (см. табл. 1, обр. Вар. 4, 5а, 5), расположенного в центральной части

хребта Гамагара, достигает 17 м. В последующие периоды, после литификации марганцевых накоплений, в результате реактивизации карстовых процессов во время эрозионного цикла, вновь происходили процессы оползания, скупивания и брекчирования руд. Эти образования перекрывались осадками формации Гамагара [Grobbelaar, Beukes, 1986; Gutzmer, Beukes, 1996].

Таким образом, мощные накопления брекчированных марганцевых руд в карстовых структурах, воронках являются поздними или вторичными. Интерстиции, трещины, полости между угловатыми фрагментами марганцевых руд заполнены красной почвенной глиной.

В железистых марганцевых рудах различаются три разновидности: 1) тонкозернистые, собственно осадочные, 2) крупнозернистые, перекристаллизованные осадочные; 3) гипергенные.

Тонкозернистые осадочные руды. Отличительной особенностью этих руд является хорошо сохранившаяся седиментационная слоистость; они сложены биксбиитом и браунитом. Характерно присутствие гипергенных разновидностей, представленных глинозёмистым литиофоритом (обр. Вар-4: Al_2O_3 составляет 17.44–28.63%; обр. Вар-5а: Al_2O_3 составляет 25.21–29.12%). Массивные прослои (толщиной 5–50 см) этого минерала, как правило, содержат линзы и прожилки перекристаллизованного браунита и/или биксбиита, пересекающие слоистость. Нередко браунитовые и биксбиитовые руды включают линзы глинистых сланцев, сложенных диаспором и эфеситом. В направлении к кровле рудных тел возрастает содержание гематита, скопления которого включают прослои высокоглинозёмистых глинистых сланцев. Вдоль границ марганцевых рудных тел с подстилающими доломитами развиты баритовые линзы или жилы.

Крупнозернистые перекристаллизованные марганцевые руды сложены псевдокубическими идиобластами биксбиита (до 30 мм в диаметре), в сростании с ксеноморфными табличками гематита и мелкими агрегатами браунита мозаичной текстуры. Интерстиции, поры и пустоты заполнены крупнокристаллическим диаспором, эфеситом и амезитом, или гипергенными романешитом, пиролюзитом и литиофоритом. Биксбиитовые руды содержат от 10 до 22% вес. F_2O_3 [Gutzmer, Beukes, 1996, 1997]. Пластинчатые кристаллы характеризуются псевдосимметричным двойникованием, концентрической зональ-

ностью роста. В биксбиите нередко наблюдаются кластеры неориентированных включений диаспора и рассеянные мельчайшие округленные включения гематита. Относительно поздняя фаза браунита развивается в трещинах крупных кристаллов биксбиита. На участках Палинг и Глосам месторождения Бишек (см. рис. 1), крупнозернистый барит с включениями гематита и идиоморфных кристаллов браунита, встречаются в тесной ассоциации с диаспором.

Гипергенные руды представлены стяжениями пирролюзита, а также почковидными корками, прихотливыми, узорчато текстурированными агрегатами романешита и криптомелана. Криптомелан, как правило, замещает глинистые сланцы с высоким содержанием Al_2O_3 .

Тонкий слой аморфного вада — современного гипергенного продукта, сложенного рентгеноаморфными оксигидроксидами марганца [Gutzmer, Beukes, 1996], разделяет марганцевые руды и подстилающие доломиты. Иногда среди этих оксидов присутствуют разновидности вернадита [Чухров и др. 1989; Manceau et al., 1992a, 1992b].

В карстовых марганцевых рудах месторождений площади Постмасбург, в романешите было определено BaO — 13.3 и 15.6% вес.; Na_2O и K_2O < 15% вес.; MgO , CaO и SiO_2 < 0.5% вес.; Fe_2O_3 и Al_2O_3 < 2% вес.; в криптомелане: BaO — 0.43–1.99% вес.; K_2O — 4.95–5.42% вес.; Na_2O — 0.18–0.45% вес.; Al_2O_3 — 0.133–3.50% вес., а F_2O_3 и MgO — 1% вес.

Литиофорит встречается как крупнозернистый минерал в почковидных агрегатах на участке шахты Глоссам. В его составе преобладают Al_2O_3 и MnO_2 при незначительных количествах Fe_2O_3 (1.61% вес.) и MgO (2.48% вес.). Содержание Li_2O ($\approx 3\%$ вес.). Полученные данные согласуются с результатами предыдущих исследований [Gutzmer, Beukes, 1997].

Диаспор встречается в форме кристаллов светло-коричневого до коричневатого-красного цвета, длиной до 10 см, содержащих Mn (Mn_2O_3 — 0.2–0.6% вес.) и Fe (0.30–0.54% вес.), которые равномерно распределены в структуре минерала; небольшое количество Fe^{3+} и Mn^{3+} замещает Al в кристаллической решетке диаспора [Gutzmer, Beukes, 1997].

В карстовых рудах Постмасбургской площади встречаются эфесит, Ва-Al-мусковит и бариевый минерал — гамагарит [Gutzmer, Beukes, 1997].

Руды Восточного пояса

Кремнистые марганцевые руды этого пояса ассоциируются с силицитовой брекчией формации Вольхааркоп [Gutzmer, Beukes, 1996]. В результате циркуляции грунтовых вод происходило выщелачивание силицитовых компонентов брекчии, первоначально представленной скоплением фрагментов формации ПЖР Асбестос Хиллс, оползших в карстовую депрессию, которая образовалась в доломитах Подгруппы Кэмбеллрэнд. Небольшие линзы и пластовые тела высококачественных, преимущественно браунитовых руд встречаются в нижней части брекчий формации Вольхааркоп, вблизи ее контакта с подстилающими доломитами.

Руды развиты только в тех участках, где железистые, практически лишенные кремнезема (вследствие выщелачивания) породы формации ПЖР Манганор образуют крупные накопления в результате оползания в грабеноподобные карстовые структуры. Последние протягиваются субпараллельно богатым силицитами доломитам Формации Фэрфильд Подгруппы Кэмпбеллрэнд (см. рис. 3) [Grobbeelaar, Beukes, 1986].

Брекчия формации Вольхааркоп в верхней части сложена силицитовыми обломками, главным образом раскристаллизованного полигонального кварца. Обломки заключены в тонкозернистую основную массу (матрикс), которая представлена гематитом и кварцем (обр. Вар. 4, 5a–7a, 8, см. табл. 1). При движении вниз по разрезу, в направлении контакта с нижележащими доломитами Кэмбеллрэнд, основная масса становится марганецсодержащей и практически полностью состоит из браунита, с подчиненными количествами биксбиита, гематита и аутигенного кварца.

Пачки промышленной браунитовой руды прослеживаются вдоль контакта брекчий и доломитов. Переход от силицитовой брекчии к рудным телам постепенный. В переходной зоне можно наблюдать замещение силицитовых фрагментов брекчии марганцевой основной массой (участки месторождений Сишен и Бишоек). Примечательно, что браунит замещает как силицитовые обломки, так и аутигенные кристаллы кварца [Gutzmer, Beukes, 1996].

Высококачественные Mn-руды развиты в марганценосных силицитовых брекчиях, сложенных тесно сросшимися кристаллами браунита, среди которых также присутствуют мел-

кие кристаллы биксбиита (<20 мкм). Гематит в незначительном количестве рассеян в богатых марганцем браунитовых рудах.

Кремнистые руды подверглись интенсивным гипергенным изменениям. В них развиты наиболее ранние продукты преобразования браунитовых кристаллов: агрегаты пиролоюзита и рамделлита (разм. 20–150 мкм), которые, в свою очередь, замещаются романешитом и криптомеланом. С пиролоюзитом тесно ассоциируются игольчатые кристаллы литиофорита (разм. 10–50 мкм).

Мелкозернистые слоистые железистые марганцевые руды представлены частым чередованием тонких слоев, сложенных браунитом-биксбиитом и эфеситом-диаспором. Первоначальные седиментационные структуры и текстуры этих руд в значительной степени деформированы в результате перекристаллизации и гипергенных преобразований. Наименее измененные марганцевые руды — плотные, состоят, в основном, из микрокристаллических браунит-биксбиитовых агрегатов, разделенных тонкими прослойками (корочками) диаспора-эфесита. Характерной особенностью мелкозернистых браунит-биксбиитовых прослоев является присутствие в них сфероидальных и эллипсоидальных микростяжений (диаметром 50–350 мкм) браунита или биксбиита. Уплотненная форма микроконкреций свидетельствует о том, что их образование происходило в раннем диагенезе и предшествовало уплотнению осадка [Gutzmer, Beukes, 1996].

Характерной особенностью руд являются реликтовые слои глинистых сланцев, сложенные в настоящее время тонкозернистым чешуйчатым диаспором и эфеситом. В этих слоях встречаются микроконкреции иного состава: ядра в них сложены агрегатами диаспора, эфесита и литиофорита, а внешние зоны — браунитом и биксбиитом; изредка встречаются гематитовые микроконкреции (диаметром 0.5–1 мм). Прослой глиноземистых марганцевых руд, присутствующие в слоях мелкозернистых марганцевых руд, сложены плотными агрегатами ксеноморфных чешуек (1–30 мкм) гипергенного литиофорита.

Начальная стадия перекристаллизации мелкозернистых слоистых руд устанавливается по присутствию в них мозаичных агрегатов браунита и чередованию мономинеральных слоев

ков, сложенных кристаллическими агрегатами биксбиита и браунита. Дальнейшее развитие перекристаллизации приводит к формированию равномернозернистых агрегатов, состоящих из кристаллического браунита (100–500 мкм) с примесью гематита, эфесита и диаспора. Единичные ксеноморфные зерна гаусманнита рассеяны среди агрегатов среднезернистого браунита; мелкие браунитовые линзы с мозаичной структурой и таблички гематита развиты в промежутках между идиообластами биксбиита. Кластеры табличчатых кристаллов диаспора пересекают скопления биксбиита-браунита. Идиообласты биксбиита нередко замещают крупные (5–100 мкм) ксеноморфные зерна гаусманнита или агрегаты мелкозернистого браунита.

К Восточному рудному поясу приурочен ряд разрабатываемых в настоящее время месторождений.

Марганцеворудные шахты Лохатлха и Глосам располагаются на куполе Маремане, в центральной части Восточного Пояса (см. рис. 1). Оба месторождения близки по строению, условиям залегания и составу руд к подобным залежам Западного пояса [Grobbeelar, Beukes, 1986; Gutzmer, Beukes, 1996, 1997]. Марганцевые руды (см. табл. 1, обр. Вар-4, Вар-5, Вар-5а), представлены преимущественно биксбиитом. Залежи тесно связаны с несогласным контактом богатых Mn доломитов Кэмбеллрэнд (в частности — пачки Улько Формации Ревило, представленной бескремнистыми доломитами с крупными холмообразными строматолитовыми постройками) и перекрывающих красноцветных слоев Формации Гамагара. Марганцевые руды сформировались в результате процессов карстообразования в доломитах как остаточные вадовые (аморфные) накопления, выполняющие карстовые пустоты, воронки и полости. Эти руды, как правило, массивные, с неясно выраженной слоистой текстурой, аморфные плотные до крупнокристаллических перекристаллизованных, с отчетливыми признаками гипергенных изменений. Некоторые участки протерозойских биксбиитовых руд испытали вторичное концентрирование и обнаруживаются в виде своеобразных “обломочных” рудных скоплений в современных карстовых полостях, вскрываемых при разработке месторождений

Железорудная шахта Бишек находится в южной части купола Маремане (см. рис. 1). Железорудные скопление является латеральным

продолжением железорудного месторождения Сишен, расположенного на северной окраине купола Маремане (см. рис. 1).

Железные руды развиты вдоль несогласного контакта доломитов Кэмпбеллрэнд Трансваальской Супергруппы с перекрывающей Формацией Гамагара, которая коррелируется с Формацией Мапеди марганцеворудной площади Калахари. Конгломератовые руды, залегающие в основании Формации Гамагара, образовались в результате гипергенного преобразования гематитовых полосчатых руд.

Следует подчеркнуть, что на куполе Маремане образование железных и марганцевых руд как данного месторождения, так и месторождения Сишен, тесно связано с раннепротерозойскими палеокарстовыми структурами. В результате оползания блоков ПЖР Формации Куруман в карстовые структуры и выщелачивания кремнезема в обстановке циркуляции гидрокарбонатно-кальциево-магниевого вод происходило образование высококачественных гематитовых руд [Grobbelaar, Beukes, 1986; Gutzmer, Beukes, 1996, 1997].

Железо- и марганцеворудная шахта Рооинекке находится в области Хайе, в 80 км к Ю–ЮЗ от Постмасбурга, среди невысоких пологих холмов, сложенных полосчатыми силицитовыми и железистыми породами Подгруппы Кёгас. В ее составе выделяются три формации ПЖР: Дорадэйл, Рооинекке и Нелани. Каждая из них представляет собой основание седиментационного циклита (Fe-рудная формация → силицитовая кластика) с отчетливо выраженным в направлении кровли укрупнением кластических компонентов [Beukes, 1983]. Каждый циклит характеризуется прогрессивным возрастанием терригенной составляющей в направлении кровли, что выражается в смене формации ПЖР вначале железистыми хлоритовыми аргиллитами и алевролитами, а затем — кварцевыми вакками и граувакками. Однако при детальном изучении видно, что состав пород и строение циклитов изменяются как при движении вверх по разрезу, так и по простиранию.

В основании Формации ПЖР Рооинекке залегают марганцевые сидериты, которые перекрываются сидеритовыми полосчатыми лютитами и лютитами с “подушечной” текстурой, составляющими основную часть формации на севере (см. рис. 1). Южнее Формация

ПЖР Рооинекке становится более высокомарганцевой и слагается преимущественно Mn-содержащими лютитами.

В составе Формации ПЖР Рооинекке выделяются строматолитовые биогермы (высотой до 40 м, шириной до 100 м), сложенные железистыми доломитами [Beukes, 1983]. Биогермы сосредоточены вдоль контакта марганецсодержащих сидеритовых лютитов с полосчатыми сидеритовыми лютитами. Возможно, они представляют собой строматолитовые рифы, растущие вдоль края платформы и отделяющие обстановки платформенной лагуны от более глубоководного бассейна.

Наиболее растворимые марганецсодержащие сидеритовые лютиты отлагались, по-видимому, в пределах бассейна, тогда как силициты и менее растворимые сидеритовые лютиты осаждались в пресноводной подкисленной лагунной обстановке. Местами, в результате активности фотосинтезирующих сине-зеленых водорослей (цианобактерий), рН воды заметно повышался, благоприятствуя формированию известняковых биогермов. Реликты известняков в биогермах свидетельствуют о том, что доломит является диагенетическим [Beukes, 1983].

Важно подчеркнуть, что железистый профиль кор выветривания в структуре ПЖР Рооинекке располагается ниже уровня глинистых сланцев Мапеди из красноцветных слоев Олифантшоэк. В результате гипергенного изменения пород Формации ПЖР Рооинекке в обстановке окислительного редокс-режима и слабощелочных значений рН, сформировалась высококачественная железная руда гематитового состава (см. табл. 1). Присутствие рудных гематитовых галек в конгломератах, залегающих в основании глинистых сланцев Мапеди, свидетельствует о том, что образование гематитовых руд предшествовало накоплению глинистых осадков, сформировавших эти сланцы.

Таким образом, можно предполагать, что образование гематитовых руд происходило в течение перерыва, сопровождающегося процессами гипергенного выветривания и эрозии ПЖР Формации Рооинекке. Величины содержания оксидов марганца и железа в изученных нами образцах отражают интенсивность гипергенных преобразований первоначальных марганецсодержащих карбонатов и свидетельствуют об изменении содержания кислорода в протерозой-

ской атмосфере [Holland, 1984, 2002, 2006, 2009]. Важность этого перерыва для эволюции океана и атмосферы отмечена в работе Г. Холланда и Н. Бьюкса [Holland, Beukes, 1990].

ОСОБЕННОСТИ ГЕОХИМИИ РЕДКИХ И РЗЭ ЭЛЕМЕНТОВ В ПРОЦЕССЕ ФОРМИРОВАНИЯ КАРСТОВЫХ Mn-Fe-, Mn- и Fe-руд МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПЛОЩАДИ ПОСТМАСБУРГ

Структура рудных залежей и их тесная связь с коренным субстратом, главным образом, с доломитами и известняками Подгруппы Кэмпбеллрэнд, содержащими до 2% Mn и ассоциирующих с марганцем элементов, показывает, что последние могли быть основным источником рудообразующих компонентов [De Villiers, 1960; Veizer 1978; Klein, Beukes, 1989; Veizer et al., 1990, 1992; Summer, Grotzinger, 2004].

Вместе с тем, существенная роль принадлежит процессам гипергенной переработки крупных блоков, фрагментов формаций ПЖР. Например, крупнейшие Fe-рудные месторождения Сишен и Бишоек образовались вследствие интенсивной гематитизации формации ПЖР Манганор.

Геохимия редких элементов. Главная особенность редких элементов в Mn-Fe- и Fe-рудах (соответственно: [MF] и [F]) рассматриваемых месторождений (табл. 2, табл. 3) — повышенные концентрации, которые были определены при нормировании полученных аналитическими методами величин содержаний на среднее содержание элементов в земной коре [Rudnick, Gao, 2003]. Приведенные в последовательности Периодической Системы они составляют: В [1.557, MF], [2.606, F]; Ge [2.123, MF], [3.910, F]; W [1.283, MF], [3.216, F]; Mo [7.110, MF], [4.247, F]; Cr [2.512, MF], [1.245, F]; Ni [4.442, MF], [2.689, F]; Zn [8.738, MF], [0.070, F]; Cd [1.675, MF], [0.062, F]; Pb [19.920, MF], [0.971, F]; Ag [3.411, MF], [50.018, F]; Bi [1.583, MF], [0.722, F]; As [7.545, MF], [5.061, F]; Sb [1.220, MF], [5.455, F]; Se [1.777, MF], [0.390, F].

Приведенные данные могут быть интерпретированы как отражающие геохимические особенности истории накопления толщи отложений Трансваальской Супергруппы на Каапваальском кратоне в течение 2 млрд лет — от позднего архея до позднего протерозоя. Эта толща была сформирована в течении нескольких крупных седиментационных этапов, разобщенных значительными (до 200 млн лет) перерывами в осадконакоплении.

Таблица 2. Содержание (г/т) редких элементов в джеспилите и карстовых Fe-рудах месторождений площади Постмасбург (ЮАР)

Элемент	Джеспилит		Fe-руды карстовые				
	Вар-3а	K _{конт. кора} ¹⁾	Вар-1	Вар-1а	Вар-19	Среднее	K _{конт. кора} ¹⁾
Li	0.609	0.04	3.112	1.263	1.140	1.838	0.12
Rb	0.644	0.01	9.124	3.648	0.821	4.531	0.09
Tl	0.009	0.02	0.106	0.032	0.068	0.069	0.02
Cs	0.094	0.05	0.432	0.308	0.225	0.322	0.16
Ba	50.973	0.11	74.122	46.280	142.734	87.712	0.19
Sr	27.685	0.09	53.660	14.979	330.624	133.088	0.42
Be	0.662	0.35	1.251	0.944	0.692	0.962	0.51
B	5.496	0.50	41.088	22.631	22.270	28.663	2.61
Sc	0.177	0.01	3.600	2.364	0.836	2.367	0.11
Ga	0.879	0.06	4.286	2.822	2.210	3.106	0.19
Ge	3.63	2.79	4.325	6.212	3.506	4.681	3.60
Zr	6.182	0.05	54.854	24.547	5.383	28.261	0.21
Hf	0.136	0.04	1.035	0.475	0.091	0.534	0.14
Nb	24.051	3.01	478.941	92.876	2.373	191.397	23.93
Ta	1.496	2.14	32.195	5.352	0.210	12.587	17.98
W	4.676	4.68	3.125	3.578	2.945	3.216	3.22

Таблица 2. Продолжение

Элемент	Джеспилит		Fe-руды карстовые				
	Вар-3а	К _{конт. кора} ¹⁾	Вар-1	Вар-1а	Вар-19	Среднее	К _{конт. кора} ¹⁾
Mo	4.232	5.29	2.796	3.691	3.708	3.398	4.25
Re	0.01	0.05	0.0006	0.0011	0.0010	0.0009	4787
Sn	0.379	0.22	0.831	0.891	0.248	0.657	0.39
V	8.585	0.06	58.346	35.159	38.559	44.021	0.32
Cr	406.849	3.01	175.009	296.404	32.816	168.076	1.25
Co	2.434	0.09	7.079	5.213	2.146	4.813	0.18
Ni	240.988	4.08	105.122	181.505	189.384	158.667	2.69
Cu	6.61	0.44	6.675	6.096	7.606	6.792	0.25
Zn	3.075	0.04	7.681	5.537	1.937	5.052	0.07
Cd	0.013	0.16	0.007	0.001	0.007	0.005	0.06
Pb	2.316	0.21	12.554	11.243	5.245	9.681	0.88
Ag	0.466	8321	6.923	1.426	0.053	2.801	0.05
Bi	0.03	0.17	0.132	0.158	0.100	0.13	0.72
As	7.204	2.88	17.363	11.409	9.188	12.653	5.06
Sb	0.4	2.0	1.558	1.368	0.346	1.091	5.46
Se	0.068	0.52	0.112	не обн.	0.006	0.039	0.01
S	16,576	0.04	18.688	17.372	15.641	17.234	0.04
Th	0.708	0.13	11.688	2.518	0.330	4.845	0.87
U	0.559	0.43	10.093	1.782	0.295	4.057	3.12
Y	1.704	0.09	7.235	3.755	1.950	4.313	0.23
La	0.635	0.03	15.888	5.327	2.878	8.031	0.40
Ce	1.145	0.003	29.470	9.653	17.950	19.024	0.44
Pr	0.148	0.05	3.547	1.209	0.657	1.774	0.36
Nd	0.615	0,03	13.577	4.787	2.313	6.892	0.35
Sm	0.187	0.05	1.717	0.733	0.461	0.97	0.25
Eu	0.041	0.047	0.333	0.162	0.144	0.213	0.19
Gd	0.244	0.07	0.977	0.574	0.492	0.681	0.18
Tb	0.038	0.06	0.155	0.090	0.072	0.106	0.38
Dy	0.240	0.07	1.077	0.587	0.376	0.68	0.19
Ho	0.055	0.07	0.256	0.081	0.072	0.152	0.20
Er	0.168	0.08	0.735	0.402	0.194	0.444	0.21
Tm	0.027	0.10	0.124	0.066	0.034	0.075	0.27
Yb	0.180	0.10	0.837	0.426	0.259	0.507	0.27
Lu	0.032	0.11	0.146	0.071	0.045	0.087	0.29
Ce/Ce*	0.84	-	0.89	0.85	3.07	1.41	-
Eu/Eu*	0.82	-	1.10	1.09	1.32	1.17	-
∑ La-Lu	3.755	-	68.839	24.168	25.947	39.651	-
La/Lu	19.844	-	108.821	75.028	63.956	82.602	-
Y/Ho	30.98	-	28.26	46.36	27.08	33.90	-

Примечание. ¹⁾ — нормировано на содержание элемента в земной коре [Rudnick, Gao, 2003]; не обн. — не обнаружено; прочерк — нет данных. Цериевая (Ce/Ce*) и европиевая (Eu/Eu*) аномалии рассчитаны по формулам: $Ce/Ce^* = (Ce/Ce_{NASC})/0.5(La/La_{NASC} + Nd/Nd_{NASC})$; $Eu/Eu^* = (Eu/Eu_{NASC})/0.5(Sm/Sm_{NASC} + Gd/Gd_{NASC})$ [Дубинин, 2006].

Таблица 3. Содержание (г/т) рассеянных элементов и РЗЭ в карстовых Mn-Fe-рудах месторождений площади Постмасбург (ЮАР)

Элементы (г/т)	Вар-4	Вар-5	Вар-5а	Вар-7	Вар-7а	Вар-8	Среднее	K _{конт. кора} ¹⁾
Li	783.468	51.262	4.722	2.586	16.888	4.073	143.833	8.99
Rb	24.324	8.260	0.736	1.075	21.642	2.198	9.706	0.20
Tl	1.916	0.031	0.027	0.011	0.091	0.006	0.347	0.69
Cs	0.497	0.557	0.025	0.118	0.352	0.117	0.278	0.14
Ba	17507.542	1740.330	45.194	31213.038	406.799	26686.466	12933.229	28.36
Sr	1093.568	95.583	4.076	523.794	147.648	544.701	401.562	1.25
Be	6.504	2.550	0.415	0.371	0.836	0.929	1.934	1.02
B	23.775	3.325	0.761	5.593	6.657	62.624	17.123	1.56
Sc	5.696	2.483	0.171	0.310	20.200	1.197	5.009	0.23
Ga	11.573	3.384	2.302	4.266	13.128	3.770	6.404	0.40
Ge	2.481	1.304	2.512	0.804	0.694	8.768	2.760	2.12
Zr	77.502	10.290	2.421	3.468	69.801	5.864	28.224	0.21
Hf	2.164	0.255	0.050	0.086	1.701	0.142	0.733	0.20
Nb	10.622	4.867	6.744	2.150	8.422	2.158	5.827	0.73
Ta	1.423	0.189	0.222	0.076	0.461	0.180	0.425	0.61
W	1.205	0.856	2.052	0.996	1.667	0.923	1.284	1.29
Mo	8.625	3.758	4.024	6.037	4.675	7.012	5.688	7.11
Sn	1.142	0.258	0.170	0.164	0.988	0.163	0.481	0.28
V	73.629	42.265	2.458	18.544	166.837	23.130	54.477	0.39
Cr	238.120	363.230	386.036	317.577	607.639	149.395	343.666	2.55
Co	46.442	10.946	2.979	22.439	38.903	21.370	23.846	0.90
Ni	278.470	277.625	278.774	176.073	457.300	104.163	262.067	4.44
Cu	44.929	13.366	10.188	15.247	59.483	9.327	25.423	0.94
Zn	78.301	58.417	4.258	2778.245	68.689	786.988	629.150	8.74
Cd	0.620	0.033	0.034	0.030	0.056	0.029	0.134	1.67
Pb	1150.543	2.866	1.146	120.307	9.743	30.089	219.116	19.92
Ag	0.281	0.208	0.227	0.089	0.271	0.069	0.191	3410
Bi	0.483	0.017	0.013	0.007	0.018	0.033	0.095	0.53
As	20.845	60.851	1.509	7.853	1.924	20.192	18.862	7.54
Sb	0.600	0.277	0.072	0.200	0.152	0.165	0.244	1.22
Se	0.573	0.282	0.020	0.202	0.248	0.064	0.231	1.78
S	16.642	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	191.273	34.652	0.09
Th	10.044	0.591	0.166	0.188	3.686	0.352	2.504	0.45
U	3.435	2.127	0.171	0.567	1.514	0.773	1.431	1.10
Y	45.562	25.366	5.009	2.482	11.627	7.764	16.302	0.86

Таблица 3. Продолжение

Элементы (г/т)	Вар-4	Вар-5	Вар-5а	Вар-7	Вар-7а	Вар-8	Среднее	$K_{\text{конт. кора}}^{1)}$
La	18.721	6.628	1.054	2.248	11.768	2.920	7.223	0.36
Ce	35.733	6.290	3.396	4.499	24.325	10.922	14.194	0.33
Pr	5.064	1.619	0.488	0.389	0.918	1.332	1.635	0.33
Nd	22.069	8.041	2.274	3.741	10.931	6.013	8.845	0.44
Sm	5.254	1.885	0.469	0.811	2.128	1.747	2.049	0.52
Eu	0.873	0.529	0.149	-	0.523	-	0.346	0.31
Gd	5.486	2.923	0.580	0.440	1.944	1.298	2.112	0.57
Tb	0.825	0.409	0.087	0.065	0.298	0.201	0.314	0.05
Dy	5.325	2.837	0.626	0.399	2.081	1.214	2.080	0.58
Ho	1.163	0.611	0.145	0.073	0.426	0.227	0.441	0.57
Er	3.639	1.654	0.444	0.199	1.273	0.647	1.309	0.62
Tm	0.549	0.211	0.073	0.030	0.189	0.098	0.192	0.69
Yb	3.617	1.163	0.520	0.136	1.205	0.576	1.203	0.63
Lu	0.604	0.172	0.093	-	-	0.107	0.186	0.62
Ce/Ce*	0.81	0.34	0.90	0.68	0.95	1.10	0.80	-
Eu/Eu*	0.68	0.96	1.25	-	1.13	-	1.00	-
Σ (La – Lu)	108.922	34.972	10.398	-	-	-	51.431	-
La/Lu	30.99	38.53	11.33	-	-	27.29	88.94	-
Y/Ho	39.18	41.51	34.54	34.00	27.29	34.20	35.12	-

Примечание. ¹⁾ нормировано на содержание элемента в земной коре [Rudnick, Gao, 2003]; не обн. — не обнаружено; прочерк — нет данных. Цериевая (Ce/Ce*) и европиевая (Eu/Eu*) аномалии рассчитаны по формулам: $Ce/Ce^* = (Ce/Ce_{\text{NASC}})/0.5(La/La_{\text{NASC}} + Nd/Nd_{\text{NASC}})$; $Eu/Eu^* = (Eu/Eu_{\text{NASC}})/0.5(Sm/Sm_{\text{NASC}} + Gd/Gd_{\text{NASC}})$ [Дубинин, 2006].

Процессами, способствовавшими обогащению карстовых оксидных Fe-Mn-, Mn- и Fe-руд такими элементами, как В, Ge, W, Мо, Ст, Ni, Zn, Cd, Pb, Ag, Bi, As, Sb, Se могли быть: выщелачивание, сорбция, экзогенное преобразование пород субстрата и глубокое гипергенное (до латеритного) изменение пород, слагающих формации ПЖР. Оксидные соединения Fe и Mn в таких формациях (ПЖР) накапливались в значительных объемах после рубежа примерно 2.5 млрд лет. Особенно масштабно эти процессы проявились после Великого События Оксигенезации: 2.2 млрд лет [Beukes, Smit, 1987], 2.2–1.9 млрд лет [Holland, Beukes, 1990], 2.25 млрд лет [Polteau et al., 2006].

На рис. 4 и рис. 5 показано распределение концентраций некоторых перечисленных выше элементов, нормированных на среднее их содер-

жание в земной коре [Rudnick, Gao, 2003]. При общем повышенном уровне нормированных величин концентраций, обращают внимание очень высокие значения для Мо, Ag и As которые коррелируются с высокими содержаниями оксидов железа (среднее $Fe[III] = 66.3\%$ вес.).

Как отмечалось в предыдущем сообщении [Варенцов, Кулешов, 2019], практически все рассматриваемые элементы относятся к группе с ясно выраженными свойствами катионов [Cutter, 2010]. Однако некоторые из них отчётливо проявляют свойства кислородсодержащих анионов. В водной среде эти элементы отличаются способностью к гидролизу (например, $Mo^{+6} + 4H_2O \rightarrow MoO_4^{2-} + 8H^+$). Подобными элементами являются также Sb, As, Ge, W, Se и Ст. Помимо способности находиться в форме анионов, большинство этих элементов характе-

ризируются разными значениями валентности (например, As^{3+} и As^{5+}), которые могут свидетельствовать о редокс-режиме морского бассейна.

Молибден в морских (океанских) бассейнах является одним из важнейших биоактивных элементов [Cutter, 2010]. Так же, как и другие элементы группы VIA Периодической Системы, в морской воде растворённый молибден встречается в окисленном состоянии с валентностью 6^+ , поскольку является продуктом гидролиза молибдата (MoO_4^{2-}). В аноксидных водах молибден восстанавливается до Mo^{4+} , который в присутствии сероводорода образует нерастворимый MoS_2 . В гипергенных субаквальных обстановках молибден поглощается оксигидроксидами Fe и Mn. Например, в зоне глубокого гипергенного окисления медно-порфирового месторождения СарЧешмех (Иран) в локальных скоплениях гидроксидов Fe содержание Mo достигает 20% вес., и нередко присутствует в форме ферримолибдита $\{Fe_2^{3+}[MO_4]_3 \cdot 7H_2O\}$ [Shafiei, Shahabour, 2012].

Мышьяк, выщелоченный из пород субстрата (Трансваальской Супергруппы), в карстовых водах претерпевает суммарное воздействие доминирующих оксидных минералов железа, способных к сорбции этого элемента и влияющих на его мобильность.

Исследование [Dixits, Hering, 2003] проводилось путем сравнения сорбции As^{5+} и As^{3+} на магнетите, гётите и аморфных гидроксидах железа. Сорбция As^{5+} на последних двух минералах, как оказалось, более интенсивно происходит при $pH < 5-6$. При $pH > 7-8$ As^{3+} характеризуется более близким сродством к твердой фазе. Величины pH , при которых As^{5+} и As^{3+} сорбируются одинаково, зависит от соотношения твердая фаза/раствор и от типа удельной поверхности минералов.

Присутствие мышьяка (до 1.9%) в кристаллах гематита отмечается также и в работе [Bolanz et al., 2013]. Инкорпорирование As^{5+} проявляется в ближайшей упорядоченности, близкой к ангеллитовым кластерам, эпитактически срастающихся с гематитом (ангеллит, $Fe_4As_2O_{11}$ — триклинный арсенат, структурно родственный гематиту).

Серебро в зоне гипергенеза активно поглощается оксигидроксидами железа. Это проявляется на примере зоны окисления коренных залежей полиметаллических руд, нередко содержащих

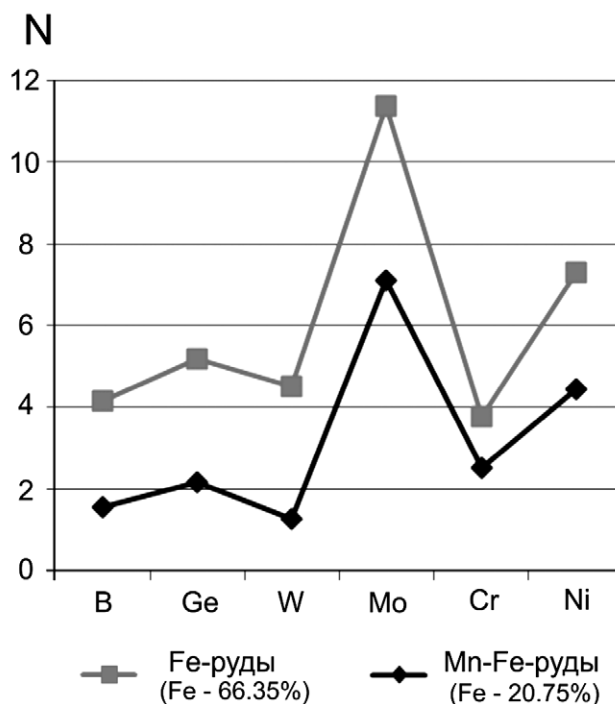


Рис. 4. Распределение величин средних содержаний B, Ge, W, Mo, Cr, Ni, нормированных на содержание этих элементов в земной коре (N) [Rudnick, Gao, 2003], в Fe-Mn и Fe-рудах месторождений площади Постмасбург.

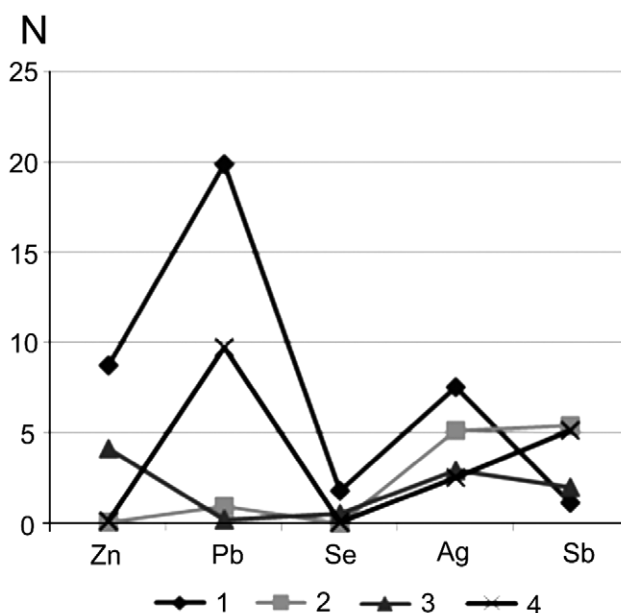


Рис. 5. Распределение величин средних содержаний Zn, Pb, Se, Ag, Sb, нормированных на содержание этих элементов в земной коре (N) [Rudnick, Gao, 2003], в Fe-Mn- и Fe-карстовых рудах и джеспилитах месторождений площадей Постмасбург и Калахари. 1 — железомарганцевые и марганцевые руды площади Постмасбург; 2 — железные руды площади Постмасбург; 3 — джеспилит площади Постмасбург; 4 — джеспилит площади Калахари.

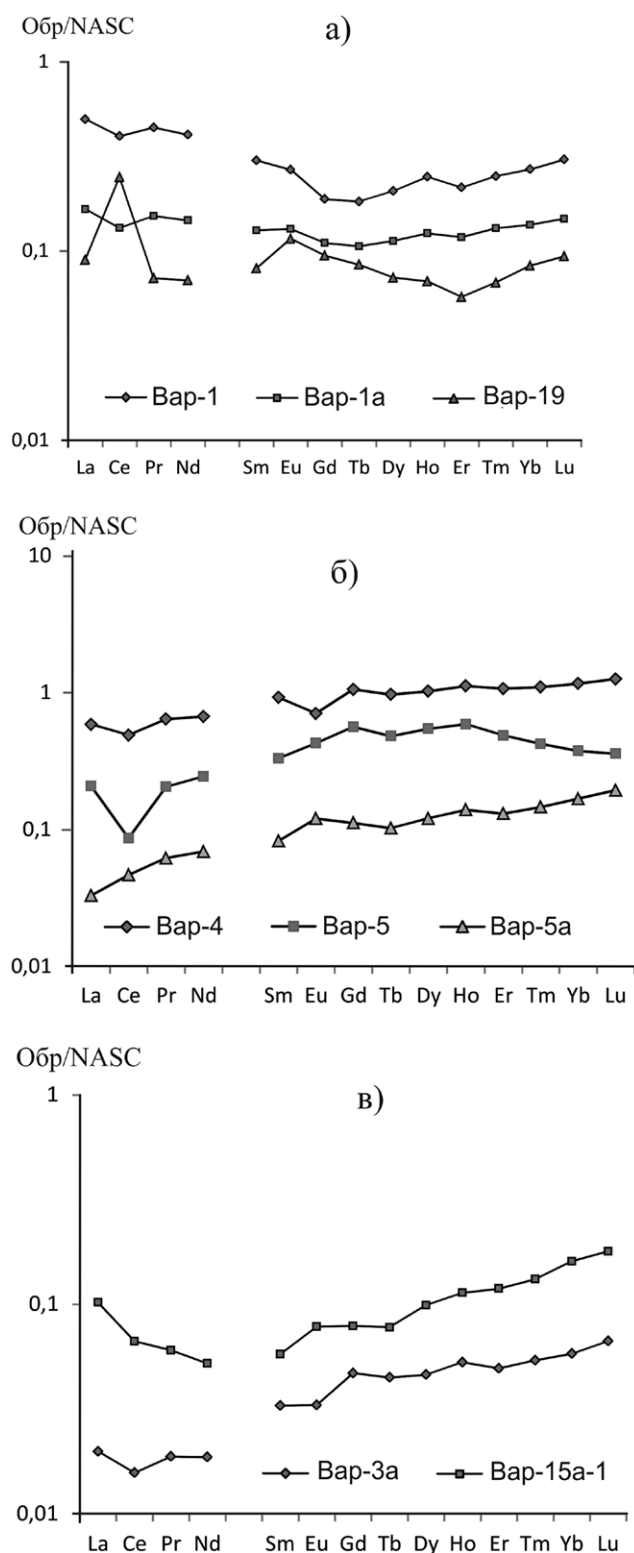


Рис. 6. Распределение содержаний РЗЭ, нормированных к стандарту NASC, в породах и рудах площади Постмасбург. а — карстовые Fe-руды, б — карстовые Fe-Mn-руды, в — джеспилиты (обр. Вар-15а-1 — марганцеворудное поле Калахари [Варенцов, Кулешов, 2019]).

сравнительно высокие концентрации Ag и ассоциирующих элементов.

Так, в зоне окисления (железная шляпа) полиметаллического (Zn, Pb, Ag) месторождения Элура (Новый Южный Уэльс) сохраняются относительно высокие содержания Ag, As, Ba, Cu, Hg, Mo, Pb, Sb [Taylor et al., 1984]. В латеритном профиле гор Суда (Сьерра-Леоне), в слоях пизолитов, сложенных ильменитом, магнетитом и гематитом, концентрация Ag — 0.3% [Davies et al., 1989]. В латеритном профиле месторождения Церро де Маймон (Доминиканская Республика), зона окисления представлена гётитом, гематитом, кварцем и баритом. Серебро встречается в почковидных агрегатах в форме минерала иодиогирита (AgI) с примесью AgBr и AgCl.

При гипергенном изменении архейских — раннепротерозойских карбонатных пород и ПЖР площади Постмасбург, накопившихся в аноксидном морском бассейне, формировались гигантские железорудные месторождения с относительно высокими содержаниями серебра (см. табл. 2, табл. 3).

Редкоземельные элементы. Приведенные выше данные об условиях залегания, строении залежей, минералогии и химическом составе руд позволяют считать, что они сформировались в гипергенных субконтинентальных и субаквальных условиях, в присутствии вполне ощутимых концентраций свободного кислорода. Особенности распределения РЗЭ в изученных породах показаны на рис. 6.

Цериевую (Ce/Ce^*) и европиевую (Eu/Eu^*) аномалии принято считать мерой обогащения/обеднения этими элементами относительно стандарта (NASC [Gromet et al., 1984]). В железомарганцевых и Fe-карстовых рудах, а также в джеспилитах месторождений площади Постмасбург величины цериевой аномалии (Ce/Ce^*) меняются в достаточно широких пределах — от 0.34 до 3.07, в то время как значения европиевой аномалии (Eu/Eu^*) занимают более узкий диапазон — от 0.68 до 1.32 (см. табл. 2, табл. 3).

В тех же породах величина отношения Y/No изменяется от 27.08 до 41.51 (для сравнения: в морской воде Y/No — 33–42 (редко 40–80), а в континентальной коре Yb/No — 27 [Nozaki et al., 1997]). Приведенные данные свидетельствуют о том, что в условиях субаквального и гипергенного изменения пород субстрата происходило незначительное фракционирование

или удаление легких РЗЭ. Эти предположения находят подтверждение во фракционировании легких и тяжелых РЗЭ: в формации ПЖР месторождений площадей Калахари и Постмасбург: величины La/Lu — 19.84 и 38.84, тогда как в железомарганцевых и Fe-карстовых рудах Постмасбурга La/Lu — 63.96–108.82. Это не противоречит выводу об относительно высокой сумме РЗЭ в железомарганцевых и Fe-карстовых рудах (Σ РЗЭ — 82.602–88.944 г/т) по сравнению с седиментационными джеспилитами (Σ РЗЭ — 3.755–12.872 г/т), что является следствием повышенных концентраций этих элементов в исходных породах и сравнительно недолгой их транспортировки до участков рудообразования (см. рис. 2, рис. 3).

Ранее отмечалось [Варенцов, Кулешов, 2019], что марганцеворудные накопления формации Хотазель тесно ассоциируют с ПЖР, соответствующие, по-видимому, типу “Озера Верхнего”, которые образовались при чередовании тонких слоев силицитов и оксидов железа во вмещающих шельфовых, мелководно морских отложениях. Эти руды и вмещающие породы слабо изменены процессами регионального метаморфизма (до стадии серицитовых сланцев). Такая же низкая миграционная способность РЗЭ при подобных изменениях характерна для осадков протерозоя Южной Африки [Bau, 1993, 1999; Bau, Möller, 1993; Bau, Dulski, 1999; Bau et al., 1999, 2009]. Однако необходимо учитывать особенности перераспределения РЗЭ в морской воде, постседиментационных процессах, и возможные изменения их редокс-формы. В частности, возможность значительной мобилизации и фракционирования РЗЭ в марганцеворудных осадках в связи с растворением носителей (Mn-оксигидроксидов) при аноксидном или субоксидном диагенезе, вследствие чего в поровых водах происходит отделение легких РЗЭ (особенно Ce) [German et al., 1991].

Типичные величины цериевой ($Ce/Ce^* = 0,81–1,21$) и европиевой ($Eu/Eu^* = 0,65–1,12$) аномалий в железомарганцевых и железных карстовых рудах, а также в джеспилитах месторождений площади Постмасбург, очевидно, являются следствием высокой геохимической инертности РЗЭ, унаследованной от пород субстрата.

Для более полной характеристики поведения РЗЭ в процессах формирования гипергенных Mn- и Fe-руд, была проанализирована геохимическая специфика исходных, коренных по-

род, сыгравших важную роль в карстовом рудообразовании.

В марганцевых лютитях нижнего рудного пласта месторождения Калахари, величины Eu/Eu^* изменяются от 0.57 до 16.31 (в среднем 1.01) [Варенцов, Кулешов, 2019], тогда как в ПЖР формации Хотазель $Eu/Eu^* = 1.07$.

Приведенные данные согласуются с величинами, определенными вблизи источника гидротермальных флюидов, где разбавление морской водой сравнительно невелико [Hongo, Nozaki, 2001; Hongo et al., 2007].

Взвесь оксигидроксидов Mn и Fe в современных морях с положительными значениями Eu аномалии свидетельствует о том, что Eu^{2+} поступал из восстановленных гидротермальных флюидов. Диапазон аномалии сопоставим с ее значениями в Mn- и Fe-гидроксидных взвесах, измеренных вблизи гидротермального очага и на некотором удалении, и отражает разбавление окружающей морской водой.

В работах, посвященных геохимии РЗЭ докембрийских ПЖР было показано, что для последних характерно отсутствие Ce/Ce^* аномалии или относительно низкие ее значения [Derry, Jacobsen, 1990; Bau, Dulski, 1999].

На основании сравнительного анализа распределения Ce и Eu аномалий в формациях ПЖР докембрия [Cato et al., 2006] показано, что в интервале 2.7–2.4 млрд лет, когда формировались крупные месторождения ПЖР (например, Хамерсли в Австралии и Трансваальской Супергруппы в Африке), типичные величины Ce/Ce^* составляли 0.7–1.0. Эти формации ПЖР и ассоциирующие с ними Mn-рудные месторождения, согласно выводам авторов, аккумуляровались в краевом аноксидном бассейне океана, ограниченном континентальной сушей. Аноксидные условия были следствием интенсивной гидротермальной активности. Для архейских формаций ПЖР типичные величины Eu аномалии — 0.8–7.0, свидетельствующие о важной роли гидротермальных флюидов, которые поставляли в морскую воду рудные компоненты. Более молодые (менее 2.7 млрд лет) формации ПЖР типа “Озера Верхнее” характеризуются более низким, относительно стабильными величинами $Eu/Eu^* = 0.7–1.9$. Подобные особенности геохимии РЗЭ в водах бассейнов могут свидетельствовать о возрастании речного стока с окружающих континентов во время накопле-

ния мощных толщ ПЖР рассматриваемого типа, которое сопровождалось, по-видимому, интенсивным привнесом гидротермальных флюидов [Cato et al., 2006].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Главной геохимической особенностью железомарганцевых [MF] и железных [Fe] руд рассматриваемых месторождений является повышенное содержание в них группы редких элементов. Величины концентраций, нормированные на среднее содержание этих элементов в земной коре [Rudnick, Gao, 2003], приведенные в последовательности Периодической Системы, составляют В [1.557, MF], [2.606, F]; Ge [2.123, MF], [3.910, F]; W [1.283, MF], [3.216, F]; Mo [7.110, MF], [4.247, F]; Cr [2.512, MF], [1.245, F]; Ni [4.442, MF], [2.689, F]; Zn [8.738, MF], [0.070, F]; Cd [1.675, MF], [0.062, F]; Pb [19.920, MF], [0.971, F]; Ag [3.411, MF], [50.018, F]; Bi [1.583, MF], [0.722, F]; As [7.545, MF], [5.061, F]; Sb [1.220, MF], [5.455, F]; Se [1.777, MF], [0.390, F].

Полученные данные могут быть интерпретированы как геохимические свидетельства истории аккумуляции отложений Трансваальской Супергруппы на Каапваальском кратоне, продолжавшейся около 2 млрд лет, от позднего архея до позднего протерозоя.

Относительно высокие концентрации В, Ge, W, Mo, Cr, Ni, Zn, Cd, Pb, Ag, Bi, As, Sb, Te, Se в карстовых оксидных Fe-Mn-, Mn- и Fe-рудах могли быть следствием выщелачивания, сорбции, экзогенных преобразований пород субстрата и глубокого гипергенного (до латеритного) изменения пород, слагающих формации ПЖР. Оксидные соединения Fe и Mn в ПЖР более широко (в региональных масштабах) формировались после 2.5 млрд лет. Особенно ярко и масштабно эти процессы проявились после Великого События Оксигенезации [Beukes, Smit, 1987; Holland, Beukes, 1990; Polteau et al., 2006].

Распределение РЗЭ в карстовых Fe-, Fe-Mn- и Mn-рудах месторождений площади Постмасбург является сложным и отражает многостадийные, многоактные процессы выщелачивания, растворения, отложения, деструкции, трансформации ранее образованных фаз; последовательного образования нескольких минеральных генераций и их переотложения. В железомарганцевых и Fe-карстовых рудах, а также в джеспилитах месторождений площади Пост-

масбург величины цериевой аномалии (Ce/Ce*) меняются в достаточно широких пределах — от 0.34 до 3.07, в то время как значения европиевой аномалии (Eu/Eu*) занимают более узкий диапазон — от 0.68 до 1.32 (см. табл. 3).

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы признательны В.И. Силаеву, главному научному сотруднику Института геологии Коми НЦ УрО РАН (г. Сыктывкар), и его коллегам за помощь и содействие в организации аналитических определений химического и фазового составов исследуемых материалов. Считаем приятным для себя долгом выразить признательность проф. Н. Бьюксу и Дж. Гутцмеру (Геологический факультет Рэнд Африканс университета, Йоханнесбург, ЮАР), а также доктору А. Кляенштюберу (Совет по минеральной технологии, Йоханнесбург, ЮАР) за помощь во время полевых работ и обсуждение вопросов региональной геологии и рудообразования.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследования выполнены в соответствии с планом НИР Геологического института РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Дубинин А. В. Геохимия редкоземельных элементов в океане. М.: Наука, 2006. 360 с.
- Варенцов И. М., Кулешов В. Н. Редкие элементы — маркеры обстановок формирования месторождений марганцевых и железных руд площадей Калахари и Постмасбург (ЮАР). Сообщение 1. Марганцеворудная площадь Калахари // Литология и полез. ископаемые. 2019. № 4. С. 364-386.
- Чухров Ф. В., Горшков А. И., Дриц В. А. Гипергенные окислы марганца. М.: Наука, 1989. 208 с.
- Bau M. Effects of syn- and post-depositional processes on the rare-earth element distribution in Precambrian iron-formations // Eur. J. Mineral. 1993. V. 5. P. 257-267.
- Bau M. Scavenging of dissolved yttrium and rare earths by precipitating iron oxyhydroxide: experimental evidence for Ce oxidation, Y-Ho fractionation and lanthanide tetrad effect // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1999. V. 63. P. 67-77.
- Bau M., Möller P. Rare earth element systematics of the chemically precipitated component in Precambrian iron formations and the evolution of the terrestrial atmosphere-hydrosphere-lithosphere system. // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1993. V. 57. P. 2239-2249.
- Bau M., Dulski P. Comparing yttrium and rare earth in hydrothermal fluids from the Mid-Atlantic Ridge: Impli-

- cations for Y and REE behavior during near vent mixing and for the Y/Ho ratio of Proterozoic seawater // *Chem. Geol.* 1999. V. 155. P. 77-90.
- Bau M., Romer R. L., Lüders V. et al.* Pb, O and C isotopes in silicified Mooidraai dolomite (Transvaal Supergroup, South Africa): Implications for the composition of Paleoproterozoic seawater and dating the increase of oxygen in the Precambrian atmosphere // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1999. V. 174. P. 43-57.
- Bau M., Alexander D., Schmidt K., Koschinski A.* Trace element scavenging mechanisms in marine manganese and iron oxide and carbonate sediments throughout Earth history // *Manganese in Twenty-First Century. Short Course. Abstract Volume* / Ed. M. Polgáry. Veszprém, Hungary, 2009. P. 29-37.
- Bekker A., Kaufman A. J., Karhu J. A. et al.* Chemostratigraphy of the Palaeoproterozoic Devisch Formation, South Africa: Implications for coupled climate change and carbon cycling // *Am. J. Sci.* 2001. V. 301. P. 261-285.
- Beukes N. J.* Palaeoenvironmental setting of iron-formations in the depositional basins of the Transvaal Supergroup, South Africa // *Iron-formations: fact and problems* / Eds A. F. Trendell, R. C. Morris. Amsterdam: Elsevier, 1983. P. 131-209.
- Beukes N. J.* Sedimentology of the Kuruman and Griqualand iron-formations, Transvaal Supergroup, Griqualand West, South Africa // *Precambrian Res.* 1984. V. 24. № 1. P. 47-84.
- Beukes N. J.* Facies relations, depositional environments and diagenesis in a major Early of red beds // *Geology.* 1987. V. 54. P. 1-46.
- Beukes N. J., Smit C. A.* New evidence for thrust faulting in Griqualand West, South Africa: implications for stratigraphy and the age of the red beds // *S. Afr. J. Geol.* 1987. V. 90. P. 378-394.
- Beukes N. J., Gutzmer J., Kleyenstüber A. S. E.* The iron and manganese deposits of the Transvaal Supergroup in Griqualand West. Excursion Guide. South Africa Workshop. September 1993. IGCP Project 318: Genesis and Correlation of Marine Polymetallic Oxides. Johannesburg: Rand Afrikaans University, MINTEK, 1993. 223 p.
- Beukes N. J., Gutzmer J.* Precambrian manganese deposits: geological setting, metallogenesis and palaeoenvironmental implications // *Manganese in the twenty-first century. Short Course. Abstract Volume* / Ed. M. Polgáry. Veszprém, Hungary, 2009. P. 7-18.
- Bolanz R., Wierzbicka-Wieczore M., Čaplovičová M. et al.* Structural incorporation of As⁵⁺ into hematite // *Environ. Sci. Technol.* 2013. V. 47. № 16. P. 9140-9147.
- Button A., Vos R. G.* Subtidal and intertidal clastic and carbonate sedimentation an example from the Lower Proterozoic of South Africa // *Sediment. Geol.* 1977. V. 18. P. 175-200.
- Cato Y., Yamaguchi K., Omoto H.* Rare elements in Precambrian banded iron formations: Secular changes of Ce and Eu anomalies and evolution of atmospheric oxygen // *Mem. Geol. Soc. Lond.* 2006. V. 198. P. 269-289.
- Cornell D. H., Schutte S. S.* A volcanic-exhalative origin for the world's largest (Kalahari) manganese field // *Miner. Depos.* 1995. V. 30. № 3. P. 146-151.
- Cornell D. H., Schutte S. S., Eglington B. L.* The Ongeluk basaltic andesite formation in Griqualand West, South Africa: submarine alteration in a 2222 Ma Proterozoic sea // *Precambrian Res.* 1996. V. 79. P. 101-123.
- Cornell D. H., Armstrong R. A., Walraven F.* Geochronology of the Proterozoic Hartley Basalt Formation, South Africa: constraints on the Kheis tectogenesis and the Kaapvaal Craton's earliest Wilson Cycle // *J. S. Am. Earth Sci.* 1998. V. 26. P. 5-27.
- Cutter G. A.* Metalloid and oxyanions // *Marine Chemistry and Geochemistry. A Derivative of Encyclopedia of Ocean Science* / Eds J. H. Steele, S. A. Throppe, K. K. Turekian. Amsterdam, Oxford, U. K., 2010. P. 7-12.
- Davies T. C., Friedrich G., Wiechowski A.* Geochemistry and mineralogy of laterites in the Suda Mountains greenstone belt Lake Sondofon gold district, Sierra Leone // *J. Geochem. Explor.* 1989. V. 32 (1-3). P. 75-98.
- De Villiers J.* Manganese deposits of the Union of South Africa. Handbook 2 (compiled from reports by L. G. Boardman, J. E. De Villiers, J. F. Enslin, D. J. L. Visser) // *Geological Survey Dept. of Mines. Pretoria: Government Printer.*, 1960. 280 p.
- Derry L. A., Jacobsen S. B.* The chemical evolution of Precambrian seawater: Evidence from REEs in banded iron formations // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1990. V. 54. P. 2965-2977.
- Dixits S., Hering J. G.* Comparison of arsenic (V) and arsenic (III) sorption into iron oxide minerals: Implications for arsenic mobility // *Environ. Sci. Technol.* 2003. V. 37. № 18. P. 4182-4189.
- Eriksson P. G., Altemann W., Eberhardt L. et al.* Palaeoproterozoic epeiric sea palaeoenvironments: the Silverton Formation (Pretoria Group, Transvaal Supergroup), South Africa // *Precambrian Sedimentary Environments: a modern approach to ancient depositional systems* / Eds W. Altemann, P. L. Corcoran. Publications of the IAS. 2002. V. 33. P. 351-367.
- Eriksson K. A., Simpson E. L., Master S., Henry G.* Neoproterozoic (c. 2.58 Ga) halite casts: implication for palaeoceanic chemistry // *J. Geol. Soc.* 2005. V. 162. P. 789-799.
- Evans D. A., Beukes N. J., Kirschvink J. L.* Low-latitude glaciation in the Palaeoproterozoic era // *Nature.* 1997. V. 386. P. 262-266.
- German C. R., Holliday B. P., Elderfield H.* Redox cycling of rare earth elements in the suboxic zone of the Black Sea // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1991. V. 55. № 12. P. 3553-3558.
- Grobbelaar W. S., Beukes N. J.* The Bishop and Glosam manganese mines and Beeshoek iron ore mine of the

- Postmasburg area // Mineral deposits of southern Africa. V. 1 / Eds C. R. Anhaeusser, S. Maske. Johannesburg: Geol. Soc. S. Afr., 1986. P. 957-961.
- Gromet L. P., Dymek R. F., Haskin L. A., Korotev R. L. The "North American shale composite": Its compilation, major and trace element characteristics // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 1984. V. 48. № 12. P. 2469-2482.
- Gutzmer J., Beukes N. J. Karst-hosted fresh-water Palaeoproterozoic manganese deposits, Postmasburg, South Africa // *Econ. Geol.* 1996. V. 91. P. 1435-1454.
- Gutzmer J., Beukes N. J. Mineralogy and mineral chemistry of oxide-facies manganese ores of the Postmasburg manganese field, South Africa // *Mineral. Mag.* 1997. V. 61. P. 213-231.
- Gutzmer J., Beukes N. J. High grade manganese ores in the Kalahari manganese field: Characterisation and dating of ore forming events. Johannesburg: Rand Afrikaans University, 1998. Report. 221 p.
- Hannah J. L., Bekker A., Stein H. J. et al. Primitive Os and 2316 Ma age for the marine shale implications for Palaeoproterozoic glacial events and the rise of atmospheric oxygen // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2004. V. 225. P. 43-52.
- Holland H. D. The chemical evolution of the atmosphere and oceans. New Jersey: Princeton University Press, 1984. 598 p.
- Holland H. D. Volcanic gases, black smokers and the great oxidation event // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 2002. V. 66. № 21. P. 3811-3826.
- Holland H. D. The oxygenation of the atmosphere and oceans // *Philos. Trans. Royal Soc. B. Biological Sciences*. 2006. V. 361. № 1470. P. 903-9015.
- Holland H. D. Why the atmosphere became oxygenated: A proposal // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 2009. V. 73. № 18. P. 2541-2555.
- Holland H. D., Beukes N. J. A paleowethering profile from Griqualand West, South Africa: Evidence for dramatic rise in atmospheric oxygen between 2.2 and 1.9 BYBP // *Am. J. Sci.* 1990. V. 290-A. P. 1-34.
- Hongo Y., Nazaki Y. Rare earth element geochemistry of hydrothermal deposits and *Calytongena* shell from the Iheya Ridge vent field, Okinawa Through // *Geochem. J.* 2001. V. 35. P. 347-354.
- Hongo Y., Obata H., Gamo T. et al. Rare earth elements in the hydrothermal system at Okinawa Trough back arc basin // *Geochem. J.* 2007. V. 41. P. 1-15.
- Klein C., Beukes N. J. Geochemistry and sedimentology of a facies transition from limestone to iron formation deposition in the Early Proterozoic Transvaal Supergroup, South Africa // *Econ. Geol.* 1989. V. 84. P. 1733-1774.
- Manceau A., Gorshkov A. I., Drits V. A. Structural chemistry of Mn, Fe, Co and Ni in manganese hydrous oxides. Part I. Information from EXAFS spectroscopy // *Am. Mineral.* 1992a. V. 77. P. 1133-1143.
- Manceau A., Gorshkov A. I., Drits V. A. Structural chemistry of Mn, Fe, Co and Ni in manganese hydrous oxides. Part II. Information from EXAFS spectroscopy and electron and X-ray diffraction // *Am. Mineral.* 1992b. V. 77. P. 1144-1157.
- Martin D. M., Clendenin C. W., Krapez B., McNaughton N. J. Tectonic and geochronological constraints on late Archaean and Palaeoproterozoic stratigraphic correlation within and between the Kaapvaal and Pilbara cratons // *J. Geol. Soc.* 1998. V. 155. P. 311-322.
- Nozaki Y., Zhang J., Amakaw H. The fractionation between Y and Ho in the marine environment // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1997. V. 148. P. 329-267.
- Plehve-Leisen E., Klemm D. D. Geology and ore genesis of the manganese ore deposits of the Postmasburg manganese field, South Africa // *Mineral. Deposita*. 1995. V. 30. P. 257-267.
- Piper D. Z. Rare earth elements in the sedimentary cycle: a summary // *Chemical Geology*. 1974. V. 14. P. 285-304.
- Polteau S., Moore J. M., Tsikos H. The geology and geochemistry of the Palaeoproterozoic Makganyene diamictite // *Precambrian Res.* 2006. V. 148. № 3-4. P. 257-274.
- Rudnick P. L., Gao S. Composition of the continental crust // *Treatise on Geochemistry*. V. 3 / Ed. R. L. Rudnick. Amsterdam: Elsevier Ltd., 2003. P. 1-64.
- Shafie B., Shahabpour J. Geochemical aspects of molybdenum and precious metals distribution in the SarCheshemeh porphyry copper deposit, Iran // *Miner. Depos.* 2012. V. 47. P. 535-543.
- Summer D. Y., Bowring S. A. U-Pb geochronologic constraints on deposition of the Campbellrand Subgroup, Transvaal Supergroup, South Africa // *Precambrian Res.* 1996. V. 79. P. 25-79.
- Summer D. Y., Grotzinger J. P. Implications for Neoarchaean ocean chemistry from primary carbonate mineralogy of the Campbellrand-Malmani Platform, South Africa // *Sedimentology*. 2004. V. 51. P. 1273-1299.
- Summer D. Y., Beukes N. J. Sequence stratigraphic development of the Neoarchean Transvaal carbonate platform, Kaapvaal Craton, South Africa // *S. Afr. J. Geol.* 2006. V. 109. P. 11-22.
- Taylor G. F., Wilmschurst Y., Tagasi Y., Andrew A. S. Geochemical and mineralogical haloes about the Elura Zn, Pb, Ag ore body, western New South Wales // *J. Geochem. Explor.* 1984. V. 22 (1-3). P. 265-290.
- USGS Mineral Commodity Surveys. Mineral Commodity Summaries 2009 // <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2009/mcs2009.pdf> 2009. Access: 14.01.2019.
- Varentsov I. M. Manganese ores of supergene zone: geochemistry of formation. Dordrecht, Boston, London: Kluwer Acad. Publ., 1996. 356 p.

Veizer J. Secular variations in the composition of sedimentary carbonate rocks. II. Fe, Mn, Ca, Mg, Si and minor constituents // *Precambrian Res.* 1978. V. 6. P. 381-413.

Veizer J., Clayton R. N., Hinton R. W. et al. Geochemistry of Precambrian carbonates: 3. shelf seas and nonmarine environments in Archean // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1990. V. 54. P. 2417-2729.

Veizer J., Plumb K. K., Klayton R. W. et al. Geochemistry of Precambrian carbonates: V. Late Proterozoic seawater // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1992. V. 56. P. 2487-2501.

Walraven F., Martini J. Zircon Pb-evaporation age determination of the Oak Tree Formation Sequence: Implications for Transvaal-Griqualand West basin correlations // *S. Afr. J. Geol.* 1995. V. 98. P. 58-67.

RARE ELEMENTS — SETTING MARKERS OF THE FORMATION OF THE MANGANESE AND IRON ORE DEPOSITS OF KALAHARI AND POSTMASBURG AREAS (SOUTH AFRICA). COMMUNICATION 2. IRON- AND MANGANESE ORE OF POSTMASBURG AREA

I. M. Varentsov¹, V. N. Kuleshov^{2, *}

¹ Faculty of Geography and Ecology, Moscow State Regional University, Radio str. 10A, Moscow, 105005 Russia

² Geological Institute of RAS, Pyzhevsky lane 7, Moscow, 119017 Russia

*E-mail: vnkuleshov@mail.ru

Received June 29, 2016

In the world resources of manganese and iron ores, a significant place belongs to the Postmasburg ore field (South Africa), enclosed in rocks of the Transvaal Supergroup. Ore deposits have the nature of karst residual accumulations. A number of elements (B, Cr, Ni, Zn, Ge, As, Se, Mo, Ag, Cd, Sb, Te, W, Pb, REE) form a characteristic association that sheds light on the geochemistry of the ore formation processes. Of these, the most representative elements are: Mo, As, Ag and REE. Molybdenum is distinguished by the chemisorption incorporation nature of accumulation in the ores under consideration, often with the formation of epic growths of ferri molybdate-type minerals. Arsenic leached from substrate rocks and accumulated in karstic Mn-Fe- and Fe-ores reflects the total effect of the dominant iron oxide minerals on its mobility. The behavior of silver is controlled by the processes of hypergenic change of Archean-Early Proterozoic carbonate rocks and banded iron ores (BIF). Comparison of the distribution of REE in karst Fe-, Mn-Fe- and Mn-ores and in banded iron ores shows that they are characterized by similar values of cerium (C/Ce*) and europium (Eu/Eu*) anomalies, but differ in the fractionation of heavy and light REE (typical values: Ce/Ce* = 0.7–1.0; Eu/Eu* = 0.8–1.1). Strip iron ores and associated manganese ore deposits accumulated in the marginal anoxide-disoxide marine basin, which was limited to continental land. Anoxide and disoxide conditions were the result of intense hydrothermal activity.

Keywords: iron ores, iron-manganese ores, karst, Postmasburg ore area, REE, lower proterozoic.

DOI: 10.31857/S0024-497X20195466-485