



УДК 549.76:553.323(477.63)

**АЛУНИТСОДЕРЖАЩИЕ МИНЕРАЛЬНЫЕ АССОЦИАЦИИ РУДНОГО ГОРИЗОНТА  
НИКОПОЛЬСКОГО МАРГАНЦЕВОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ И ИХ ГЕНЕТИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ****М.Л. Куцевол, Л.И. Куцевол**Национальный горный университет, пр. Карла Маркса, 19, г. Днепропетровск, 49005, Украина, *m.kutsevol@gmail.com*

Приводятся результаты лабораторной диагностики минералов и типоморфологического анализа минеральных ассоциаций, сформировавшихся в связи с образованием алунита в рудном горизонте Западной площади Никопольского месторождения. Показано, что во время нижнемиоценового перерыва в осадконакоплении в районе месторождения проявилось сернокислотное выветривание, захватившее рудный горизонт и перекрывавшие его песчано-глинистые породы верхнего олигоцена. Сделан вывод о том, что на момент начала этого процесса северная часть месторождения была сложена карбонатными соединениями марганца.

*Ключевые слова:* алунит, карбонатные руды марганца, оксидные руды марганца, сернокислотное выветривание, гипергенные процессы.

**ALUNITE-CONTAINING MINERAL ASSOCIATIONS OF THE NIKOPOL MANGANESE DEPOSIT'S  
ORE STRATUM AND THEIR GENETIC SIGNIFICANCE****M.L. Kutsevol, L.I. Kutsevol**National Mining University, 19, Karl Marx Ave., Dnipropetrovsk, 49005, Ukraine, *m.kutsevol@gmail.com*

The geological structure of the Nikopol manganese ore deposit and the ores' composition have been studied for decades, but some interesting questions of the mineralogy of the region were not given enough attention. For instance, alunite  $KAl_3[SO_4]_2(OH)_6$  was discovered within the ore-bearing stratum of the deposit, yet it is not mentioned in a recently published article summarizing information on this mineral in Ukraine. Meanwhile, analysis of mineral associations of alunite in manganese ores gives additional information about the geological history of the formation of this large deposit.

The Nikopol deposit's manganese ores are divided into three types by mineral composition. The northern part of the deposit, the most elevated above sea level, is composed mainly of manganese oxides and hydroxides. Further to the south is a zone of mixed oxide-carbonate ores. And furthest south lies a zone of carbonate ores. There is not a consensus on the nature of such mineral zoning among specialists. It seems that to solve this problem, it is necessary to clarify the role of sulfuric acid weathering, the typomorphic mineral of which is alunite.

The research is based on field observations during geological documentation of ores of the deposit. Laboratory studies of samples were conducted: study under a binocular microscope, diagnostics of minerals using differential thermal analysis and X-ray diffraction. Also, ontogenetic analyses of individual minerals and aggregates were performed.

As a result of the laboratory studies the following minerals associated with alunite were identified: aluminum compounds (halloysite, gibbsite), manganese compounds (cryptomelane, vernadite, todorokite) and iron compounds (jarosite, goethite). Morphological signs of age relationships between listed minerals were studied. It is shown in the article that during the Lower Miocene break in sedimentation sulfuric acid weathering took place, which affected the ore horizon and the overlying sandy-clay rocks of the Upper Oligocene age. The conclusion is made that at the beginning of this process the northern part of the deposit was composed of carbonate manganese compounds.

Thus new information on the conditions of the Nikopol manganese ores formation was obtained. Understanding the processes of manganese ores deposition is necessary for prospecting this mineral resource.

*Keywords:* alunite, carbonate manganese ore, oxide manganese ore, sulfuric acid weathering, supergene processes.

**АЛУНИТОВМІСНІ МИНЕРАЛЬНІ АСОЦІАЦІЇ РУДНОГО ГОРИЗОНТУ НІКОПОЛЬСЬКОГО  
МАРГАНЦЕВОГО РОДОВИЩА ТА ЇХ ГЕНЕТИЧНЕ ЗНАЧЕННЯ****М.Л. Куцевол, Л.І. Куцевол**Національний гірничий університет, пр. Карла Маркса, 19, м. Дніпропетровськ, 49005, Україна, *m.kutsevol@gmail.com*

Наводяться результати лабораторної діагностики мінералів і типоморфологічного аналізу мінеральних асоціацій, що сформувалися у зв'язку з утворенням алуніту в рудному горизонті Західної площі Никопольського родовища. Показано, що під час нижньоміоценового перериву в накопиченні осадів у районі родовища проявилася сірчано-кислотне вивітрювання, яке захопило рудний горизонт і піщано-глинисті породи верхнього олігоцену, що перекривають його. Зроблено висновок, що на час початку цього процесу північна частина родовища складалася з карбонатних сполук марганцю.

*Ключові слова:* алуніт, карбонатні руди марганцю, оксидні руди марганцю, сірчано-кислотне вивітрювання, гіпергенні процеси.

**Введение**

Геологическое строение Никопольского марганцеворудного бассейна и вещественный состав руд изучались в течение многих десятилетий, этой теме посвящено большое число публикаций, однако некоторым интересным вопросам минералогии региона не было уделено достаточно внимания. Так, в рудах Западной рудоносной площади Никопольского месторождения был описан [7] алунит  $KAl_3[SO_4]_2(OH)_6$ , но в опубли-

кованной недавно обобщающей статье, посвященной этому минералу в Украине [8], о присутствии сульфата алюминия в Никопольском бассейне не упоминается. Автор последней работы в пределах Украинского кристаллического щита районами находок алунита называет только Криворожский железорудный бассейн и Самотканское титан-циркониевое месторождение. Как известно, задачей региональной минералогии является выяснение закономерностей распределения минералов и их ассоциаций в геологических объектах, а

изучение минеральных ассоциаций алунита позволяет существенно дополнить представления о геологической истории марганцевых руд.

Рудные залежи месторождений Никопольского бассейна расположены вдоль южного склона Украинского щита, в северо-восточной части Причерноморской впадины. Осадочные породы олигоценного возраста, к которым приурочены марганцевые руды, залегают на отложениях верхнего эоцена (Киевская свита) или на кристаллических породах докембрия. В продуктивной толще выделяют подрудный горизонт (в его составе преобладают пески и песчанистые глауконитовые глины), рудный горизонт и надрудные отложения (глины). Рудный горизонт сложен песчано-глинистыми породами, включающими конкреции, прослои и рыхлые примеси марганцевых минералов. В наиболее приподнятой над уровнем моря северной части месторождений руды состоят, в основном, из оксидов и гидроксидов марганца, далее к югу выделяется зона смешанных или оксидно-карбонатных руд и затем – зона карбонатных руд. В пределах Западной рудоносной площади Никопольского бассейна (основная залежь) абсолютные отметки почвы рудного пласта для зоны оксидных руд изменяются от +24,5 до +1 м, для руд смешанного типа от 0 до -1 м, а для карбонатных руд от -2 до -17 м [9].

Общепризнанным является осадочный генезис марганцевых руд Никопольского бассейна. Однако существуют разные представления о причинах рудной зональности. По мнению одних исследователей [1], накопление гидроксидных соединений марганца произошло в окислительных условиях мелководного морского залива, а во время диагенеза первичный осадок был преобразован в карбонатные и карбонатно-манганитовые руды. В дальнейшем относительно приподнятые участки рудной залежи подверглись гипергенным изменениям. Согласно такой точке зрения, почти вся зона современных оксидных руд сложена продуктами химического выветривания марганецсодержащих карбонатов и сопутствующих им соединений. Другие геологи [3; 4] считают, что в результате седиментационно-диагенетического процесса в прибрежной части морского залива сформировались «первичноокисные» руды, дальше от берега – манганитовые и карбонатно-манганитовые, а в наиболее глубоководных участках морского залива – карбонатные руды. Предполагается, что процессы химического выветривания затронули только верхнюю часть рудного пласта. В соответствии с этой гипотезой наиболее приподнятые над уровнем моря северные участки месторождения сложены «первичноокисными» (нижняя часть продуктивного горизонта) и «окисленными окисными» рудами. В составе последних предложено [3] различать «бывшие окисные» и «бывшие окисно-карбонатные» руды.

Основываясь на результатах исследований марганцевой и железо-марганцевой минерализации в разных природных обстановках методами сканирующей электронной микроскопии, авторы работы [5] предполагают, что формирование руд Никопольского бассейна

происходило в результате отложения карбонатов марганца на микробиальных матах с последующим окислением этих соединений и образованием оксидных руд.

При выяснении значения разных стадий литогенеза (седиментогенеза, диагенеза и гипергенеза) в формировании современного облика марганцевых руд Никопольского бассейна необходимо учитывать роль сернокислотного выветривания, свидетельством которого в рудном пласте является типоморфный для этого процесса минерал – алунит.

### Цель и задачи исследований

Исследования направлены на познание процессов рудообразования марганца, понимание которых необходимо для прогнозирования месторождений этого полезного ископаемого. Целью работы являлось получение новой информации об условиях образования марганцевых руд Никопольского месторождения на основе результатов изучения пространственно-временных взаимоотношений минералов алюминия, железа и марганца. В процессе исследований необходимо было решить следующие задачи: диагностика минералов, находящихся в ассоциации с алунитом; изучение пространственно-временных взаимоотношений химических соединений алюминия, марганца и железа; минералого-генетические реконструкции для продуктивного горизонта в условиях сернокислотного выветривания.

### Описание минеральных ассоциаций

Алунит был обнаружен в выемочных траншеях рудной толщи Западной рудоносной площади Никопольского бассейна, где рудный горизонт состоит из оксидных соединений марганца, а его кровлей является верхнеолигоценая песчано-глинистая порода. Минерал образует скрытокристаллические агрегаты в форме конкреций и линзовидных скоплений, его цвет белый, блеск матовый. Алунит диагностирован по результатам рентгенофазового, дифференциального термического и химического анализов [7].

В новом исследовании проводилось изучение образцов с помощью бинокулярного микроскопа, выполнялась диагностика минералов с использованием результатов рентгенофазового анализа. При изучении признаков возрастных взаимоотношений минералов был применён онтогенетический анализ минеральных индивидов и агрегатов.

Алунит распределён в рудной толще неравномерно. В зависимости от места размещения в вертикальном разрезе рудного горизонта и химических соединений, к которым приурочен сульфат алюминия, выделено пять типов алунитсодержащих минеральных ассоциаций. К первому типу нами отнесена минеральная ассоциация зоны контакта марганцеворудного пласта с перекрывающими глинистыми породами; здесь сульфат алюминия наблюдался чаще всего. Реже встречались выделения алунита в прослоях оксидной

марганцевой руды (второй тип ассоциаций), в алеврито-глинистой породе рудного пласта (третий тип), в нонтронитовых и нонтронит-гетитовых конкрециях (четвертый тип минеральных ассоциаций). В одном случае алунит зафиксирован в горных породах почвы рудного пласта (пятый тип минеральных ассоциаций).

В прикровельной части рудного пласта (Запорожский и Богдановский карьеры) алунит образует стяжения изометрической формы и линзообразные тела мощностью 2-3 см, которые иногда объединяются в тонкие прослои протяжённостью до 1,5-2,0 м. В разрезе наблюдалась такая смена минеральных ассоциаций (сверху вниз):

1) зеленовато-серая песчано-глинистая порода, состоящая из монтмориллонита, нонтронита, глобулей глауконита и светло-бурых охристых агрегатов гетита, реже – ярозита;

2) глина существенно монтмориллонитового состава, интенсивно окрашенная тонкодисперсным гидрогетитом, с колломорфными агрегатами гетита, гетитизированным нонтронитом и включениями

гидроглауконита. Текстура горной породы пористая, на стенках пустот отмечались почковидные агрегаты тодорокита, а вблизи контакта с подстилающим слоем – комковатые скопления алунита. Редко встречались тонкие секущие прожилки белого галлуазита;

3) слой алунита, образованный удлиненными стяжениями, которые соприкасаются друг с другом или разъединяются тонкими зонами гетитсодержащего монтмориллонита и глинистым агрегатом с примесью микрочастиц гидроксидов марганца. В верхней части слоя содержатся включения радиально-пластинчатого тодорокита. Контакт с подстилающей породой неровный, волнистый (прил. I, рис. 1);

4) оксидная марганцевая руда, для которой характерны кавернозная текстура, гелевая структура и сеть трещин дегидратации. В крупных кавернах содержатся комковатые образования микрозернистого алунита с примазками или почковидными агрегатами тодорокита. В небольшом количестве присутствует галлуазит, в виде тонких плёнок вдоль контакта с алунитовым

Таблица 1

Межплоскостные расстояния (d, нм) и относительные интенсивности рентгеновских отражений (I, %) на дифрактограммах изученных минеральных проб

Table 1

The interplanar spacings (d, nm) and the relative intensity of X-ray reflections (I, %) of the mineral samples' diffraction patterns

1		2		3		4		5	
d	I	d	I	d	I	d	I	d	I
0,940	10	0,579	5	0,994	22	0,714	22	0,993	24
0,689	10	0,497	27	0,725	22	0,615	18	0,567	5
0,451	30	0,357	17	0,681	30	0,598	19	0,490	22
0,334	100	0,298	100	0,482	52	0,490	21	0,442	100
0,320	25	0,284	6	0,446	35	0,442	57	0,426	60
0,291	15	0,246	3	0,356	20	0,423	55	0,367	10
0,256	15	0,225	33	0,344	20	0,360	32	0,349	15
0,245	42	0,221	9	0,333	32	0,352	30	0,334	85
0,241	70	0,189	42	0,314	32	0,333	100	0,321	14
0,234	30	0,174	30	0,298	26	0,321	33	0,298	26
0,220	20	0,164	4	0,258	20	0,296	41	0,255	40
–	–	0,157	4	0,253	100	0,252	48	0,246	35
–	–	0,150	6	0,245	54	0,245	44	0,240	33
–	–	0,148	23	0,240	60	0,236	32	0,230	25
–	–	0,142	3	0,221	14	0,228	29	0,213	15
–	–	0,138	8	0,217	15	0,189	15	0,202	11
–	–	0,132	4	0,195	20	0,181	11	0,198	13
–	–	0,128	13	0,191	10	0,178	7	0,190	15
–	–	0,121	7	0,184	10	0,167	16	0,182	13
–	–	0,116	5	0,181	15	0,149	21	0,175	10
–	–	0,114	5	0,170	25	0,129	20	0,167	20
–	–	–	–	0,163	10	–	–	0,159	8
–	–	–	–	0,154	22	–	–	0,153	10
–	–	–	–	0,142	22	–	–	0,150	35

Примечания: 1 – проба ЗП 24/1, оксидная марганцевая руда, текстура землистая; 2 – проба ЗП 24/2, конкреция алунита из прослоя землистой оксидной марганцевой руды; 3 – проба ЗП 46/1, оксидная марганцевая руда, текстура кавернозная, структура гелевая; 4 – проба Ш 32, слабо гидратированный галлуазит, цементирующий сближенные конкреции алунита; 5 – проба ЗП 102, галлуазит с примесью гиббсита и алунита. Установка ДРОН-2,0;  $Su_{\text{ка}}$  – излучение с монохроматором. Лаборатория рентгено-структурного анализа ДХТУ

слоем и в трещинах дегидратации, а также землистых агрегатов и мелких сталактитоподобных образований, выполняющих пустоты в оксидной руде. Часто в таких пустотах присутствуют и сферолиты тодорокита.

Рентгенофазовый анализ показал (табл. 1, проба ЗП 46/1), что главной рудной фазой в этом слое является криптомелан, а слабые рефлексы на дифрактограмме в области больших углов отражения (межплоскостные расстояния 0,142 и 0,221 нм) отвечают вернадиту. В изученной пробе содержится примесь галлуазита ( $d$  0,994; 0,725; 0,446 нм и др.), а также небольшое количество кварца ( $d$  0,333 нм) и алунита ( $d$  0,298 нм).

Иногда между алунитом и оксидной рудой прослеживались тонкие (до 2-3 см) линзы глинистого вещества, содержащего нонтронит, монтмориллонит, редкие включения гидроглауконита, а также землистые массы гетита и вернадита. Характерны пятнистая и цементационная текстуры: глинистое вещество пропитано гидроксидами марганца. Встречаются участки интенсивного проявления процессов растворения горной породы.

В Запорожском и Шевченковском карьерах алунитовые стяжения размером до 10 мм иногда встречались в рыхлой оксидной марганцевой руде верхней части рудного пласта. На дифрактограмме пробы ЗП 24/2 (табл. 1) проявилось типичное для алунита отражение 0,298 нм ( $I=100$ ) и характерные для него более слабые рефлексы (0,497; 0,298; 0,225; 0,189 нм). Основная часть соединений марганца в этой зоне рудного пласта очень слабо окристаллизована. На рентгенограмме пробы ЗП 24/1 (табл. 1) присутствует диффузное отражение, отвечающее межплоскостному расстоянию 0,240 нм. Проявляются и другие рентгеновские рефлексы, позволяющие диагностировать рудный минерал как вернадит –  $\beta\text{MnO}_2$ , содержащий механические примеси кварца и глинистых минералов группы монтмориллонита ( $d$  0,949; 0,451; 0,291 нм). В землистых рудных агрегатах встречались гроздевидные и почковидные образования, а также корки гидрокриптомелана и тодорокита.

В глинистых прослоях рудного горизонта (Богдановский, Запорожский и Шевченковский карьеры) наблюдались стяжения алунита, которые образовались в результате химического замещения алюмосиликатов вмещающей породы – монтмориллонита и глауконита (прил. I, рис. 2). Иногда такие стяжения имеют тонкую наружную оболочку, сложенную галлуазитом  $\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . В Шевченковском карьере (нижняя рудная пачка, абсолютная отметка почвы рудного пласта +15,5 м) сближенные конкреции алунита полностью окаймлены слабогидратированным галлуазитом (табл. 1, проба Ш32), содержащим примеси кварца и алунита ( $d$  0,296 нм и др.).

В прослоях вмещающей породы присутствуют также гидрокриптомелан и тодорокит. Первый минерал характеризуется гелевой структурой и пористой текстурой, образует корки на поверхности алунита или галлуазита. Второй наблюдается в виде звездчатых сростаний пластинчатых кристаллов и почковид-

ных агрегатов в галлуазите, а также секущих тонких прожилков в алуните (рис.).

В алеврито-глинистой породе рудного горизонта иногда встречался халцедон в виде отдельных зёрен с микроволокнистым строением.

К четвёртому типу минеральных ассоциаций отнесены конкреции нонтронита, частично или полностью замещённые алунитом (прил. II, рис. 1). Такие конкреции обычно находятся в прослоях или линзах алеврито-глинистой породы, сопровождаются гелеподобным вернадитом и тодорокитом, пластинчатые кристаллы которого рассекают алунитовые стяжения. В редких случаях густой вкрапленности стяжений алунита вышележащие слои глины резко обогащены гетитом (землистые и плотные скрытокристаллические агрегаты).

В верхней пачке рудного пласта (Запорожский карьер) встречены нонтронит-гетитовые конкреции, которые замещаются тонкодисперсной смесью галлуазита и гиббсита  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . По данным рентгенофазового анализа (табл. 1, проба ЗП 102), в таких глинистых агрегатах резко преобладает галлуазит ( $d$  0,993; 0,442; 0,255 нм и др.), в подчинённом количестве присутствует гиббсит ( $d$  0,490; 0,321; 0,246; 0,240 нм), а в виде незначительной примеси – алунит ( $d$  0,298; 0,567; 0,349 нм). Под бинокулярным микроскопом гидроксид алюминия наблюдался в форме мельчайших сферических агрегатов, которые выполняют трещины в галлуазите или размещаются в реликтовом нонтроните (прил. II, рис. 2).

На участках проявления алунитизации в небольшом количестве присутствует опал, образующий тонкие корки между концентрическими слоями нонтронитовых конкреций и на стенках полостей в криптомелановых стяжениях, реже – мелкие шарообразные тела диаметром 0,2-0,5 мм.

Пятый тип минеральных ассоциаций выделен в центральной части рудной залежи (Запорожский карьер). Здесь были вскрыты подрудные отложения палеогеново-

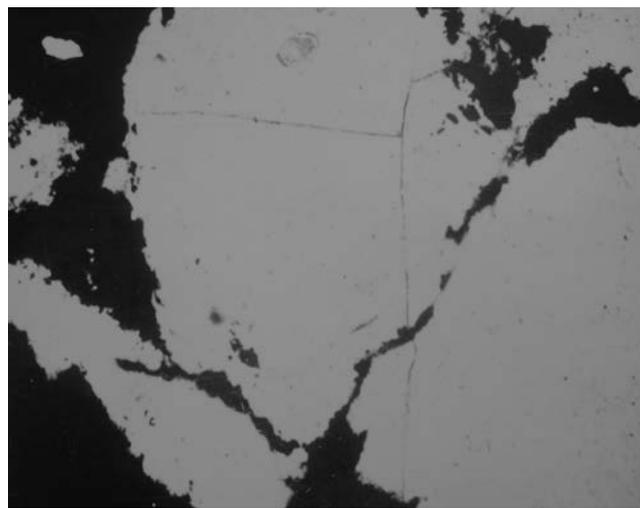


Рис. Алунит (серое) с прожилками тодорокита (правая часть рисунка). Обр. ЗП-14, прозрачный шлиф, увел.  $30\times$   
Fig. 1. Alunite (gray) with very thin veins of todorokite (right side of the photo). Specimen ЗП-14, thin section, magnification 30

го возраста, представленные песчанистой глиной, которая подстилается бокситами коры выветривания ультраосновных пород кристаллического фундамента. Стяжения алунита установлены в подрудной глине и в самом верхнем слое подстилающих её бокситов (непосредственно под глиной), где сульфат алюминия цементирует и частично замещает материал бобовин, сложенных гидроксидами алюминия, гетитом и гидрогоматитом.

### Условия образования минералов

Алунит образуется в природе в результате химического взаимодействия сернокислых растворов с алюминийсодержащими минералами: в гипогенных условиях – при воздействии вулканических газов и растворов на вмещающие породы, или в гипергенных условиях – при сернокислотном выветривании. Геологическая позиция алунита в осадочных породах Никопольского месторождения свидетельствует о гипергенном происхождении минерала. Сернокислые растворы в этом районе могли сформироваться только в результате окисления сульфидов железа, которые присутствовали в рудном горизонте и песчано-глинистых породах кровли рудного пласта.

В рудном горизонте сульфиды железа (пирит, мельникит, марказит) встречаются лишь в зоне распространения карбонатных марганцевых руд. Чаще всего это пирит  $FeS_2$ , который образует скопления зёрен и кристаллов, мелкие конкреции в карбонатных стяжениях или в монтмориллонит-гидрослюдистой глине. Отмечалось метасоматическое замещение нонтронитовой глины пиритом и приуроченность сульфидов железа к скоплениям глобулей глауконита [9].

Необходимо подчеркнуть, что надрудные глинистые породы в областях развития оксидных и карбонатных марганцевых руд несколько отличаются по минеральному составу. В кровле карбонатных руд находятся зеленовато-серые или темно-серые глины, состоящие в основном из монтмориллонита, в подчинённом количестве присутствуют нонтронит, глауконит и сульфиды железа. Над оксидными рудами обычно залегают так называемые охристо-зеленые глины. В их составе главными компонентами являются те же силикаты, что и в зоне карбонатных руд, второстепенные минералы – гетит и ярозит, а сульфиды железа отсутствуют [9, с. 73].

Такое различие верхнеолигоценых отложений, перекрывающих рудные залежи, объясняют продолжительным выветриванием наиболее приподнятых над уровнем моря северных участков месторождения во время континентального режима [3, 9]. В верхнеолигоценых глинистых породах за пределами рассматриваемой в настоящей работе территории Никопольского бассейна В.И. Грязнов [2] установил проявление сернокислотного выветривания. В области контакта слоя «яблочко-зеленой» глины с нижележащим слоем темно-серой пиритсодержащей глины им были обнаружены сульфаты, «промежуточные между алунитом и ярозитом». По мнению исследователя, вся толща «яблочко-зеленых» глин является зоной окисления,

сформированной во время нижнемиоценового перерыва в накоплении осадков.

Анализ морфологических признаков возрастных взаимоотношений минералов изученных ассоциаций позволяет составить такой общий последовательный ряд: минералы железа (гетит – ярозит) → минералы алюминия (алунит – галлуазит – гиббсит) → минералы марганца (тодорокит – вернадит) → оксиды кремния (опал – халцедон). Такую последовательность образования минеральных фаз и рассмотренные выше особенности размещения алунита и сопутствующих ему соединений в рудном пласте можно объяснить с учётом известных в настоящее время общих закономерностей водной миграции химических элементов и минералогенеза в зоне окисления сульфидных месторождений и в коре выветривания горных пород [10; 11 и др].

При развитии зоны выветривания в пиритсодержащих надрудных песчано-глинистых породах сульфид железа  $FeS_2$  в присутствии воды и кислорода окислялся с образованием растворов  $FeSO_4$  и  $H_2SO_4$ . В результате воздействия сернокислотных растворов ( $pH < 3$ ) на окружающие породы происходило разрушение алюмосиликатов (монтмориллонита, нонтронита, цеолитов и других) и переход в подвижное состояние алюминия, кремния и калия (при выщелачивании из глауконита и других гидрослюдов). На разных участках формировались растворы, отличавшиеся по кислотности и соотношениям концентраций железа и алюминия, алюминия и кремния, что приводило к образованию различных гипергенных минералов. В экспериментальных исследованиях условий осаждения алунита при химическом выветривании [13] было выяснено, что при значении  $pH$  растворов ниже 3 образуется алунит, а при  $pH = 3$  происходит совместное выделение из раствора алунита и ярозита. По результатам физико-химических расчётов [12], первым соединением, образующимся при окислении пирита в гипергенных условиях, является гидроксид железа. После него, в зависимости от молярных соотношений Fe и Al в растворе, из него выделяется алунит или ярозит. Эти данные согласуются с нашими выводами о последовательности образования минералов: гетит – ярозит → алунит.

Область контакта отложений кровли и рудного горизонта, очевидно, представляла собой геохимический барьер. Об этом свидетельствуют особенности миграции алюминия в надрудных глинах. Алунит был первым из осаждавшихся соединений алюминия, он кристаллизовался в сильно кислой среде ( $pH < 3$ ). Образование сульфата алюминия происходило как в результате прямой кристаллизации из растворов (выполнение свободных полостей), так и в процессе метасоматического замещения минералов-предшественников. Вблизи контакта с марганцеворудным пластом повышалась щёлочность растворов (до  $pH = 4$ , затем 5), что приводило к образованию здесь галлуазита, а затем и гиббсита. Такая последовательность выделения соединений алюминия наблюдается и в гипогенных условиях при постепенном увеличении  $pH$  вулканических кислотных растворов [6].

По мере возрастания щёлочности растворов происходил гидролиз  $Al_2[SO_4]_3$ , с появлением коллоидного раствора  $Al(OH)_3$ , в результате коагуляции которого и последующей раскристаллизации геля образовался гиббсит  $Al(OH)_3$ . Галлуазит является продуктом раскристаллизации комплексных гелей, образовавшихся в результате взаимной коагуляции противоположно заряженных гелей  $SiO_2$  и  $Al_2O_3$  [11, с. 294-295]. Существование щелочного геохимического барьера можно объяснить только тем, что к началу активного развития зоны окисления верхняя часть рудной залежи была сложена карбонатными соединениями марганца.

Кремнезём, который высвобождался при разрушении силикатов, переходил в раствор в форме геля  $SiO_2$ . В слабокислой и нейтральной среде, в присутствии геля глинозёма, он принимал участие в образовании упомянутого выше галлуазита, а в кислой среде его осаждение приводило к появлению опала и затем – образованию халцедона.

В присутствии сернокислых растворов карбонатные соединения марганца, слагающие прикровельную часть рудного пласта, разрушались с образованием сульфата  $Mn[SO_4]$ . Это соединение легко растворяется в воде и марганец становится подвижным, однако его миграция была не существенной. Взаимодействие растворов с карбонатами способствовало быстрому снижению кислотности среды и переходу сульфата марганца в гидроксид этого металла. Свидетельством перемещения марганца на небольшие расстояния в области контакта кровля – рудный горизонт является присутствие вернадита и тодорокита в прикровельной части надрудных глин, примеси высокодисперсных гидроксидов марганца в глине, цементирующей отдельные стяжения алунита, а также скопления пластинчатых кристаллов и тонких прожилков тодорокита, рассекающих алунитовые стяжения.

В настоящее время конкреции нонtronита и гетита, описанные выше, встречаются в области распространения карбонатных руд марганца, где они цементируются и частично замещаются манганокальцитом. Именно по этой причине наружные зоны минеральных ассоциаций, образовавшихся при алунитизации гетита и нонtronита (тип 4), состоят из криптомелана как продукта окисления карбонатов марганца.

### Выводы

1. В районе Никопольского месторождения происходил широкомасштабный процесс химического выветривания при участии воды, кислорода и углекислого газа, на фоне которого локально, в местах повышенного содержания сульфидов железа, проявилось сернокислотное выветривание.
2. В результате гипергенного процесса образовались минералы: алунит, ярозит, галлуазит, гиббсит, гетит, опал, халцедон, вернадит, тодорокит, криптомелан.
3. Источник сульфатных растворов, с которыми связано образование алунита и галлуазита в прикровельной зоне рудного пласта, находился гипсометриче-

ски выше него, то есть в надрудных отложениях. Отсюда следует, что процесс алунитизации имел место после формирования песчано-глинистых пород верхнего олигоцена.

4. Эпигенетические преобразования карбонатных руд марганца на стадии сернокислотного выветривания происходили во время продолжительного нижнемиоценового перерыва в осадконакоплении, когда сложились благоприятные условия для развития зоны окисления, захватившей рудный горизонт и перекрывавшие его верхнеолигоценовые песчано-глинистые породы (средняя мощность 2-3 м).
5. В начале процесса сернокислотного выветривания рудный горизонт в северной части Никопольского месторождения был сложен карбонатными соединениями марганца, следовательно, оснований для выделения здесь так называемых «первично-окисных» и продуктов их гипергенного преобразования «окисленных окисных» руд марганца нет. На этой площади распространены оксидные руды марганца, образовавшиеся в результате гипергенных изменений карбонатных и манганит-карбонатных руд, которые в настоящее время сохранились только в виде реликтов от замещения.

### Список литературы / References

1. *Варенцов И.М., Рахманов В.П.* Месторождения марганца. Рудные месторождения СССР. В 3 т. Т.1. Москва, *Недра*, 1974. С. 114-131.  
*Varentsov I.M., Rachmanov V.P.* 1974. Manganese deposits. Ore deposits of the USSR. Vol.1. Moscow, *Nedra*, pp. 114-31 (in Russian).
2. *Грязнов В.И.* Минералы группы алунита-ярозита из глин Харьковской свиты. *Научн. Зап. Днепропетровского ун-та*. 1957. Т. 58. С. 79-87.  
*Griaznov V.I.* 1957. Minerals of the alunite-jarosite group from the Kharkov series clays. *Scientific Notes of the Dnepropetrovsk Univ*, vol. 58, pp. 79-87 (in Russian).
3. *Грязнов В.И.* Марганцеворудные фации в Никопольском бассейне. Днепропетровск. *Геол. и рудоносн. юга Украины*. 1979. Вып. 8. С. 3-10.  
*Griaznov V.I.* 1979. Manganese ore facies in the Nicopol basin. Dnepropetrovsk, *Geology and Ores of Southen Ukraine*, iss. 8, pp. 3-10 (in Russian).
4. *Данилов И.С.* Происхождение рудной зональности Никопольского марганцевого месторождения. *Литоология и полезные ископаемые*. 1973. №. 3. С. 118-128.  
*Danilov I.S.* 1973. Origin of the Nicopol manganese deposit's ore zoning. *Lithology and Mineral Resources*, vol. 3, pp. 118-128 (in Russian).
5. *Исследование* марганцевой и железомарганцевой минерализации в разных природных обстановках методами сканирующей электронной микроскопии. Науч. ред. Г.Н. Батурин. Москва, *Эслан*. 2012. 472 с.  
*Research of the manganese and ferromanganese mineralization in different natural environments by SEM*. 2012. Science Editor: G.N. Baturin. Moscow, *Aeslan*, 472 p. (in Russian)
6. *Кашкай Ч.М.* Физико-химические условия алунитообразования. Баку, *ЭЛМ*. 1972. 81 с.  
*Kashkay Ch.M.* 1972. Physical-chemical conditions of alunite formation. Baku, *ALM*, 81 p. (in Russian)
7. *Куцевол Л.И., Панченко Н.А.* Алунит в марганцевых рудах Никопольского месторождения. Днепропетровск. *Днепро-*

- петр. горн. ин-т. 1987. 8 с. (Рукопись деп. в УкрНИИНТИ 05.05.1987. №1384-Ук87).
- Kutsevol L.I., Panchenco N.A. 1987. Alunite in manganese ores of the Nicopol deposit. Dnepropetrovsk, *Dnepropetrovsk Mining Institution*, 8 p. (Manuscript deposited in UkrSISTI on 05.05.1987. №1384-Ук87) (in Russian).
8. Матковський О. Алуніт у геологічних утвореннях України. *Мінералогічний збірник*. 2014. № 64. Вип. 2. С. 31-54.
- Matkovskiy O. 2014. Alunite in the geological complexes of Ukraine. *Mineralogical Review*, vol. 64, iss. 2, pp. 31-54 (in Ukrainian).
9. Никопольский марганцеворудный бассейн. Под ред. А.Г. Бетехтина. Москва, *Недра*. 1964. 535 с.
- The Nicopol manganese ore basin. 1964. Science Editor: A.G. Betehtin. Moscow, *Nedra*, 535 p. (in Russian)
10. Перельман А.И. Геохимия. Москва, *Высшая школа*, 1979. 423 с.
- Perelman A.I. 1979. *Geochemistry*. Moscow, *High School*, 423 p. (in Russian).
11. Смирнов С.С. Зона окисления сульфидных месторождений. М.-Л., Изд-во АН СССР, 1955. 332 с.
- Smirnov S.S. 1955. Oxidation zone of sulfide deposits. Moscow-Leningrad, *Publishing house of the Academy of Sciences of the USSR*, 332 p. (in Russian).
12. Kenneth W. 1982. Bladh. The formation of goethite, jarosite, and alunite during the weathering of sulfide-bearing felsic rocks. *Econ. Geol.*, vol. 77, pp. 176-184.
13. Rodriguez-Clemente R., Hidalgo-Lopez A. 1985. Physical conditions in alunite precipitation as a secondary mineral. *The Chemistry of Weathering*. Dordrecht, *D. Reidel Publishing Company*, pp. 121-141.

## Приложение I



Рис. 1. Прослой алунита на контакте гетитизированной надрудной глины и марганцевой руды.  
Обр. ЗП-46/2, размеры 9×11 см

Fig. 1. An interlayer of alunite at the contact zone between the goethite-rich supra-ore clay and the manganese ore. Specimen ЗП-46/2, dimensions 9 by 11 cm



Рис. 2. Стяжения алунита в глинистой породе рудного пласта. Обр. ЗП-31, размеры 7×8 см

Fig. 2. Nodules of alunite in the clay of the ore stratum. Specimen ЗП-31, dimensions 7 by 8 cm

Приложение II



Рис. 1. Алуни́т (белый) в гетит-нонтро́нитовой конкреции. Обр. ЗП-45, увел. 1  
Fig. 1. Alunite (white) in the goethite-nontronite concretion. Specimen ЗП-45, natural size

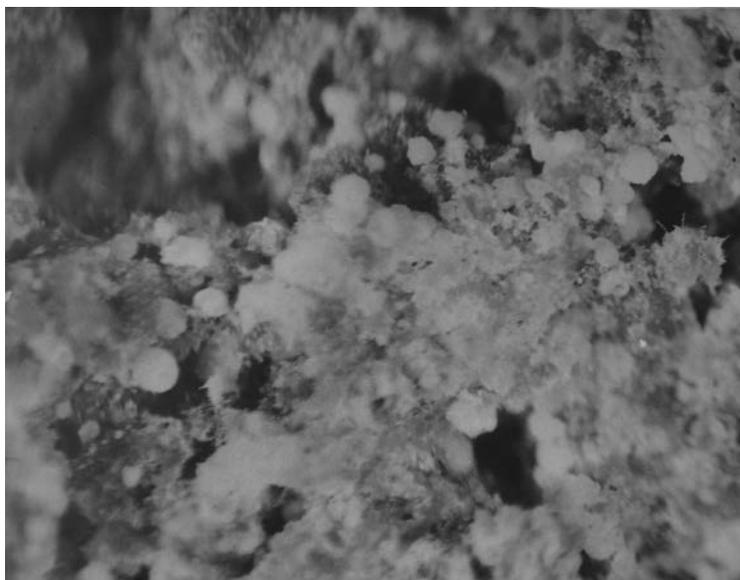


Рис. 2. Сферические выделения гиббсита в галлуазите. Обр. ЗП-102, увел. 40<sup>x</sup>  
Fig. 2. Globules of gibbsite in halloysite. Specimen ЗП-102, magnification 40

Статья поступила 10.09.2015