

*На правах рукописи*



**НЕКИПЕЛОВА Анна Владиславовна**

**РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В КЕРЧЕНСКИХ  
ЖЕЛЕЗНЫХ РУДАХ: ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ И ФОРМЫ  
НАХОЖДЕНИЯ**

1.6.4 – «Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические  
методы поисков полезных ископаемых»

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата геолого-минералогических наук

Новосибирск - 2023

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук (ИГМ СО РАН), г. Новосибирск

**Научный руководитель:** **СОКОЛ Эллина Владимировна**  
доктор геолого-минералогических наук,  
главный научный сотрудник лаборатории  
№440 Института геологии и минералогии им.  
В.С. Соболева СО РАН

**Официальные оппоненты:** **МАСЛОВ Андрей Викторович**  
член-корреспондент РАН, доктор геолого-  
минералогических наук, главный научный  
сотрудник лаборатории стратиграфии  
верхнего докембрия Геологического  
Института РАН (г. Москва)

**НОВОСЕЛОВ Константин Александрович**  
кандидат геолого-минералогических наук,  
ведущий научный сотрудник лаборатории  
минералогии рудогенеза Института  
минералогии УрО РАН (г. Миасс)

**Ведущая организация:** Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего обра-  
зования «Национальный исследовательский  
Томский политехнический университет»

Защита состоится **«04» октября 2023 г.** в 10-00 часов на заседании  
диссертационного совета 24.1.050.02 в Федеральном государственном  
бюджетном учреждении науки Институте геологии и минералогии им. В.С.  
Соболева Сибирского отделения РАН (в конференц-зале).

Адрес: 630090, г. Новосибирск, просп. ак. Коптюга, 3  
Факс: 8 (383) 333-21-30, 333-27-92  
e-mail: gaskova@igm.nsc.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИГМ СО РАН и на офици-  
альном сайте Института по ссылке:  
<https://www.igm.nsc.ru/index.php/obrazov/dissovery/d-003-067-02/zashchity>.

Автореферат разослан «15» августа 2023 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
д.г.-м.н. О.Л. Гаськова

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность исследования.** Одним из общепринятых подходов к реконструкции источников вещества, условий седиментации и диагенеза осадков является анализ особенностей распределения в них микроэлементов, включая редкоземельные элементы (REE). В отношении оолитовых керченских железных руд до последнего момента отсутствовала систематическая информация об их микроэлементной нагрузке, а также о трендах изменения их геохимических характеристик в процессах седиментации, диагенеза и гипергенного преобразования. Практический интерес к изучению уровней накопления и характера распределения REE и Y в осадочных Fe рудах связан с перспективами попутного извлечения этих элементов. Современная стратегия добычи REE ориентирована на разработку руд с максимальными содержаниями наиболее востребованных индустрией Nd, Pr, а также средних (MREE) и тяжёлых (HREE) редкоземельных элементов. Из числа такого рода нетрадиционных источников REE наиболее перспективными признаны бокситы, фосфориты и глубоководные морские илы [Kato et al., 2011; Emsbo et al., 2015], а также оолитовые Fe руды [Rudmin et al., 2020; Sokol et al., 2020; Некипелова и др., 2021; 2022]. С этих позиций точная диагностика форм нахождения REE и Y в осадке приобретает принципиальную важность, поскольку именно формы нахождения полезных компонентов в значительной мере определяют рентабельность добычи в целом.

**Цель исследования** – определить уровни накопления и реконструировать механизмы аккумуляции REE и Y в керченских железных рудах. **Задачи:** (i) охарактеризовать фазовый, химический, микроэлементный (включая REE+Y) состав керченских руд и их компонентов; (ii) установить особенности распределения REE и Y и идентифицировать их фазы-концентраторы в различных типах керченских руд.

**Фактический материал, методы исследования и личный вклад автора.** Работа базируется на результатах изучения представительной коллекции руд и пород Камыш-Бурунской мульды (~ 140 обр.), часть из которой была отобрана лично автором в ходе полевых работ 2020 г. Получение, систематизация и интерпретация аналитических данных выполнены в период 2019-2022 гг. Методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), количественного рентгенофазового, рентгенофлуоресцентного (РФА) и рентгеноспектрального (РСМА) анализов, а также масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) и лазерной абляцией (ЛА-МС-ИСП) автором были охарактеризованы валовые пробы руд и пород Камыш-Бурунской мульды, а также отдельные их компоненты.

**Терминологические замечания.** *Оолиты* – минеральные агрегаты эллипсоидной формы, обладающие концентрической зональностью и сопоставимой мощностью отдельных ритмов (концентров). *Псевдооолиты* монолитны, лишены зональности, имеют слабоокатанную форму и представляют собой переотложенные фрагменты руд. Детали изложены в [Шнюков, 1965; Шнюков, Орловский, 2008].

**Научная новизна и практическая значимость работы.** Определены особенности накопления макро- и микроэлементов (от Li до U) в валовых пробах керченских руд и их индивидуальных компонентах (гранулометрических фракциях, рудных частицах, цементах, отдельных минералах). Определен вклад каждого компонента осадка в общий REE+Y бюджет керченских руд. Установлено, что аккумуляцию в них REE обеспечили два главных процесса: сорбция на поверхности Fe-(окси)гидроксидов и кристаллизация аутигенных водных фосфатов LREE.

Выявлены особенности локализации, морфологии и химического состава аутигенных фаз рудного осадка: водных фосфатов LREE, карбонатов Fe и Mn, фосфатов  $\text{Fe}^{2+}$  (вивианит) и  $\text{Ca-Fe}^{2+}$  (анапаит). Впервые в мировой практике (i) установлен факт массового развития раннедиагенетической минерализации рабдофаноподобных фаз в оолитовых железных рудах и (ii) определен микроэлементный состав вивианита и анапаита с использованием метода ЛА-МС-ИСП. Впервые для керченских железных руд определен микроэлементный состав карбонатов и изотопный состав C и O. Выявлены устойчивые сочетания генетически-информативных веществ характеристик отдельных составляющих руд: тренды накопления в них макро- и микрокомпонентов, особенности PAAS-нормализованных спектров распределения REE+Y, изотопные характеристики C и O карбонатов. На основе этих индикаторных характеристик были реконструированы седиментационные обстановки и условия диагенеза рудного осадка.

Впервые установлен факт значимого обогащения керченских железных руд Nd и MREE, что характеризует их как перспективный тип нетрадиционного REE сырья. Дана сравнительная оценка REE потенциала оолитовых керченских Fe руд, железных руд фанерозойских месторождений-аналогов и иных осадочных Fe руд.

### **Основные защищаемые положения**

1. В керченских железных рудах вивианит и анапаит возникли на разных этапах преобразования рудного осадка. Вивианит ( $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) неоднократно кристаллизовался на раннедиагенетической стадии созревания осадка; источником железа были восстановленные поровые воды, а фосфора – продукты биodeградации белковых тел моллюсков. Кристаллизация анапаита ( $\text{Ca}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) связана с эпизодом повторного погружения уже консолидированной рудной толщи ниже уровня моря, что доказывает наличие геохимических меток морской воды в его (REE+Y)<sub>N</sub> спектре. Оба минерала бедны  $\Sigma\text{REE}$  (0.60-30.0 ppm) и не вносят заметного вклада в интегральный редкоземельный бюджет керченских железных руд.

2. Максимальные концентрации REE и Y присущи оолитовым разностям керченских железных руд: коричневые руды содержат  $\Sigma\text{REE} = 300\text{-}570$  ppm, а искряные – 410-700 ppm. В тонких (< 0.25 мм) фракциях этих руд количество  $\Sigma\text{REE}$  возрастает на порядок (1100-3000 ppm), преимущественно за счет накопления MREE и LREE. Главными концентраторами LREE являются аутигенные рабдофаноподобные фазы ( $\text{LREE}(\text{PO}_4) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ).

3. Высокие уровни накопления REE в керченских железных рудах (3-5-крат относительно PAAS) главным образом обеспечил процесс сорбции этих элементов на поверхности (окси)гидроксидов Fe и Mn. В осциллирующих редокс-условиях диагенеза рудного осадка многократное растворение-осаждение Fe(Mn)-(окси)гидроксидов сопровождалось гистерезисной сорбцией-десорбцией REE. Геохимической меткой этого процесса является обогащение MREE, присущее всем типам керченских руд.

**Публикации и апробация результатов исследования.** По теме диссертации опубликовано 11 работ, из них 4 статьи в российских и зарубежных рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК. Основные положения работы прошли апробацию в ходе очного участия на 6 российских и международных конференциях.

**Соответствие результатов работы научным специальностям.** Результаты работы соответствуют пунктам 1, 4, 13 и 18 паспорта научной специальности 1.6.4.

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав и заключения общим объемом 225 страниц. В ней содержится 52 рисунка, 26 таблиц и 3 приложения. Список литературы включает 309 наименований.

**Благодарности.** Автор искренне благодарит научного руководителя д.г.-м.н. Сокол Э.В. и коллег к.г.-м.н. Кох С.Н. и Девятяйрову А.С. Автор глубоко признателен Козьменко О.А., Хлестову М.В., к.г.-м.н. Нигматулиной Е.Н., Изох О.П., Хворову П.В., Филипповой К.А., Артемьеву Д.А., а также к.т.н. Кармановой Н.С. и к.х.н. Пыряеву А.Н. за их вклад в получении аналитических данных. Отдельную благодарность автор выражает д.г.-м.н. Калинину Ю.А., Летниковой Е.Ф., Смирнову С.З., Страховенко В.Д., Белогуб Е.В., Брусницыну А.И., Викентьеву И.В. и к.г.-м.н. Лазаревой Е.В. за ценные критические замечания. Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РНФ (17-17-01056 и 17-17-01056П).

## **ГЛАВА 1. ООЛИТОВЫЕ ЖЕЛЕЗНЫЕ РУДЫ КЕРЧЕНСКОГО ПОЛУОСТРОВА: ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ**

Оолитовые железорудные месторождения керченского типа расположены в пределах обширной Азово-Черноморской железорудной провинции киммерийского возраста ( $N_2^1$ ). История геологического развития Северного Причерноморья в олигоцене-плиоцене благоприятствовала образованию богатых железных руд именно на Керченском полуострове. В киммерии на северном шельфе мелководного Эвксинского водоема (территория современного Керченского полуострова) возник и развивался архипелаг мелких островов, береговую линию которых осложняли узкие и длинные заливы, лиманы и лагуны. В условиях теплого переменновлажного субтропического климата в эти опреснённые водоемы реки палео-бассейнов Дона, Днепра и Буга транспортировали материал латеритных кор выветривания, развитых по докембрийским Fe породам Украинского щита (рис. 1). На геохимическом барьере, возникающем при смешении пресных и соленых вод, происходила массовая коагуляция Fe коллоидов и образование железистого осадка. В биопродуктивных лиманах и лагунах Керченского архипелага хемогенное осадкообразование шло в гидродинамически умеренно подвижной среде и сочеталось с ограниченным поступлением терригенного материала с суши, что, в конечном счете, привело к формированию крупных аккумуляций оолитовых Fe руд, существенно обогащенных фосфором [Юрк и др., 1960; Шнюков, 1965; Popov et al., 2019].

Общие запасы керченских железорудных месторождений оцениваются в ~2 млрд. тонн, при содержании железа 38-42 мас. %. Эти месторождения стали разрабатывать еще в конце XIX века, а широкомасштабная добыча велась в 1930-1990 гг. Благоприятными для отработки особенностями керченских руд являются условия их залегания, высокие содержания в них Fe, Mn и V. Однако эти руды сложны в обогащении и концентрируют примеси P и As, неблагоприятные для металлургического перелома [Малаховский, 1956; Юрк и др., 1960; Шнюков, 1965].

Особенности геологического строения керченских месторождений иллюстрирует Камыш-Бурунская мульда – типичная рудоносная структура этого региона. Рудный пласт в центральной части мульды (мощность до 18.5 м) залегает субгоризонтально, на периферии углы его падения составляют 3-5° (мощность до 0.5 м). Рудная толща с угловым несогласием залегает на органогенных известняках понта ( $N_1^3pn$ ) общей мощностью ~45-50 м. Среднекиммерийские ( $N_2^1cm_2$ ) руды перекрыты верхнекиммерийскими ( $N_2^1cm_1$ , мощность до 20 м), куяльницкими ( $N_2^1-$

$Q_1^1$ kl, 26 м) и четвертичными (Q, 5-20 м) глинистыми осадками. Промышленные керченские руды подразделяют на *табачные, коричневые и икряные*. Карбонатные руды относятся к категории бедных [Малаховский, 1956; Юрк и др., 1960; Шнюков, 1965; Голубовская, 2001].

*Табачные руды* залегают в основании рудного пласта и абсолютно доминируют только в центральной части мульды. Их доля в общем балансе запасов составляет 60-70 % при среднем содержании  $Fe_2O_3$  – 40-53 мас. %. Свежие табачные руды состоят главным образом из богатого  $Fe^{+2}$  триоктаэдрического смектита (ферросапонита [Chukanov, 2005]) и легко окисляются в контакте с атмосферой. В них присутствуют фрагменты раковин моллюсков, костные останки млекопитающих, а также аутигенные фосфаты  $Fe^{2+}$  и  $Ca-Fe^{2+}$ . Табачные руды рассматриваются как продукты диагенеза первичных коллоидных Fe осадков, возникших в неглубоких застойных лагунах. В изученных обнажениях руды этого типа не сохранились.

*Коричневые руды* являются продуктом окисления табачных руд и доминируют в краевых частях мульды. Их доля в общем балансе запасов составляет 30-40 %, среднее содержание  $Fe_2O_3$  – 57 мас. %. Коричневые руды слабо сцементированы и состоят из Fe-(окси)гидроксидных оолитов ( $\pm$  псевдооолитов), погруженных в Fe-силикатный цемент (ферросапонит и продукты его изменения). Набор второстепенных минералов в коричневых и табачных рудах подобен.

*Икряные руды* залегают в верхах рудной толщи, их доля в общем балансе составляет  $\leq 10$  % при среднем содержании  $Fe_2O_3$  – 53 мас. % и  $MnO$  – 7.2 мас. %. Это рыхлые породы, преимущественно сложенные Fe(Mn)-(окси)гидроксидными псевдооолитами. Икряные руды квалифицируют как пляжные осадки, сформированные на отмелях или в зоне действия нагонных волн, и интерпретируют как продукты перемыва и переотложения рудного материала [Юрк и др., 1960; Шнюков, 1965].

Карбонатные руды располагаются среди табачных и коричневых, образуя пласты, конкреции, линзы и будины, сложенные мелкозернистыми Mn-Fe карбонатами. Центральные части таких конкреций обычно однородны, тогда как периферийные участки содержат рудные частицы. Мощность конкреций достигает 0.5 м.

## ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Аналитические исследования проведены в ЦКП Многоэлементных и изотопных исследований ИГМ СО РАН (г. Новосибирск) и в Южно-Уральском федеральном научном центре минералогии и геоэкологии (ИОУ ФНЦ МиГ УрО РАН, г. Миасс). Был выполнен детальный анализ валовых проб руд и пород Камыш-Бурунской мульды, а также индивидуальных компонентов руд: рудных частиц, цементов, гранулометрических фракций слабосцементированных руд, выделенных без предварительной механической обработки ( $\leq 0.074$  мм (фракция А); 0.074-0.1 мм (В); 0.1-0.25 мм (С); 0.25-0.5 мм (D); 0.5-1 мм (E); 1-3 мм (F); 3-5 мм (G); 5-10 мм (H);  $> 10$  мм (I)) и отдельных минералов. Количественный рентгенофазовый анализ пород выполнен на дифрактометре SHIMADZU XRD-6000. Макроэлементный состав пород определен методом РФА с использованием рентгеновского спектрометра ARL-9900-XP (Thermo Fisher Scientific Ltd), а их микроэлементный состав – МС-ИСП на спектрометре Agilent 7700х. Содержания Fe(II) в породах определены методом «мокрой химии». Изучение морфологии и химического состава минеральных агрегатов проведено методом СЭМ на микроскопе MIRA3-LMU с системой микроанализа AZtec Energy Xmax-50+. Определение химического состава  $Fe^{2+}$  и Ca-

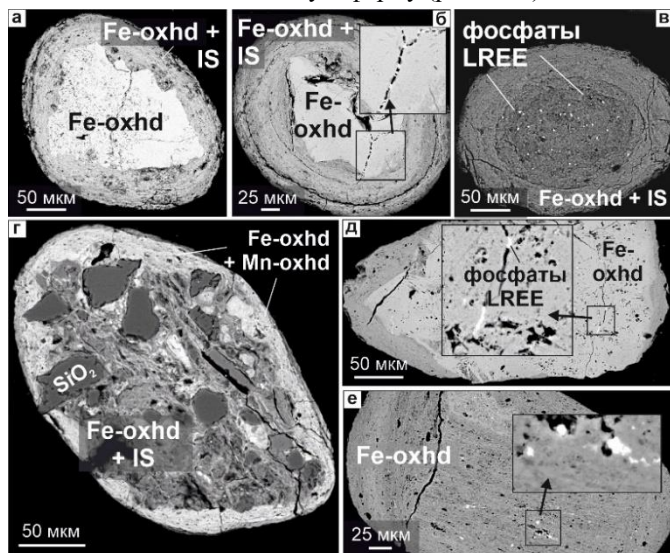
Fe<sup>2+</sup> фосфатов выполнено методом PCMA на микроанализаторе Camebax-Micro JXA-8100; их микроэлементный состав определен методом ЛА-МС-ИСП на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой Agilent 7700х с лазерной приставкой New Wave Research UP-213. Изотопный состав углерода и кислорода карбонатов был определен в постоянном токе гелия на масс-спектрометре FINNIGAN MAT 253 с приставкой GasBench II.

### ГЛАВЫ 3 и 4. ХАРАКТЕРИСТИКА РУД И ПОРОД РАЗРЕЗОВ «АРШИНЦЕВО» И «КАМЫШ-БУРУН», КАРЬЕР «Е» (ВОСТОЧНАЯ И ЗАПАДНАЯ ОКРАИНЫ КАМЫШ-БУРУНСКОЙ МУЛДЫ)

**Литолого-минералогическая характеристика руд.** Разрез «Аршинцево» (45°17'N, 36°25'E) является типовым для низов и средней части осадочной последовательности Камыш-Бурунской мулды. В разрезе совмещены коричневые и Fe-Mn карбонатные руды. Северный борт карьера «Е» (45°17'N, 36°22'E) вскрывает верхний интервал рудной пачки, включающий коричневые, родохрозитовые и икряные руды (рис. 2). Сообща эти два разреза отражают смену режимов понтийской (шельфовой мелководной) и среднекимерийской (прибрежной) седиментации.

*Fe-Mn карбонатные руды* состоят из микритовых карбонатов (~90 об. %), среди которых рассеяны рудные оолиты (рис. 2б). Карбонаты образуют практически непрерывный ряд составов от сидерита до родохрозита: (Fe<sub>0.00-0.90</sub>Mn<sub>0.02-0.83</sub>Ca<sub>0.06-0.33</sub>Mg<sub>0.00-0.09</sub>)(CO<sub>3</sub>) и характеризуются широкими вариациями изотопного состава углерода ( $\delta^{13}\text{C}$  от - 9.1 до - 36.3 ‰ V-PDB) на фоне малой вариативности величины  $\delta^{18}\text{O}$  (от - 3.2 до - 4.7 ‰ V-PDB).

*Коричневые руды* – средне- и крупнозернистые слабосцементированные породы, сложенные Fe-(окси)гидроксидными оолитами (~60 об. %) и силикатным цементом (рис. 2б). Мощность их отдельных горизонтов – 0.1-0.6 м. В этих рудах оолиты имеют эллипсоидную форму (рис. 3а-в), обычно они содержат угловатые

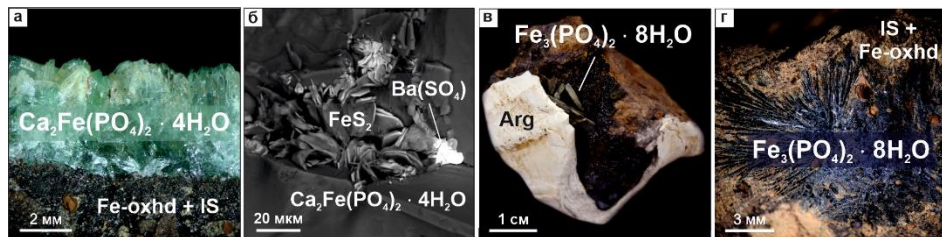


**Рис. 3.** Строение типичных рудных частиц из коричневых (а-в) и икряных (г-е) руд. Изображения в обратно рассеянных электронах. (а, б) Оолиты с ядрами, рассеянными слепами трещинами. (в) Безъядерный оолит с сегрегациями фосфатов LREE. (г) Псевдооолит с тонкой оболочкой из (окси)гидроксидов Fe и Mn. (д, е) Неравномерно-зональные псевдооолиты со слепами трещинами и порами, выполненными фосфатами LREE.

ядра, сложенные массивным Fe-(окси)гидроксидами и обрамлены тонкими (~ 10 мкм) концентрами. В слепых трещинах, секущих ядра оолитов, спорадически присутствуют водные фосфаты LREE. Состав ядер укладывается в узкий диапазон (мас. %):  $\text{SiO}_2$  – 2.1-3.3,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 1.5-2.8,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  <sub>общ</sub> – 62.9-71.4,  $\text{MnO}$  – 0.3-0.7,  $\text{CaO}$  – 0.3-0.6,  $\text{P}_2\text{O}_5$  – 2.3-2.9. Состав концентров более вариативен (мас. %):  $\text{SiO}_2$  – 1.4-5.1,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 0.9-3.2,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  <sub>общ</sub> – 51.8-66.5,  $\text{MnO}$  – 0.3-1.2,  $\text{CaO}$  – 0.5-1.8,  $\text{P}_2\text{O}_5$  – 2.0-6.5. Цемент состоит из продуктов окисления ферросапонита (железистый иллит-сметит, IS), содержит кварц и фрагменты арагонитовых раковин моллюсков. Значения  $\delta^{13}\text{C}$  (от - 0.4 до - 2.4 ‰) и  $\delta^{18}\text{O}$  (от - 3.5 до - 5.1 ‰ V-PDB) в арагоните близки к таковым в морских биогенных карбонатах [Campbell, 2006].

Содержание рентгеноаморфных фаз (Fe-(окси)гидроксилов и продуктов окисления ферросапонита) в валовых пробах коричневых руд и их размерных фракциях составляет 20-60 %. Из числа кристаллических фаз в валовых пробах преобладает гетит (50-95 %); содержание кварца – 1-30 %, IS – 5-20 %, Fe-Mn карбонатов – до 3 %, гипса – ~ 2 %. Грубые фракции ( $\geq 0.25$  мм) этих руд в основном состоят из гетита (~ 85-95 %) и содержат ~ 5 % IS, до 5 % кварца и до 8 % Fe-Mn карбонатов. Тонкие фракции ( $< 0.25$  мм) содержат не более 70 % гетита, ~ 15-25 % IS, 3-8 % барита, до 5 % кварца, ~ 4 % гипса и 1-3 % каолинита.

В коричневых рудах были обнаружены *вивианит* и *анапаит* – типоморфные фосфаты керченских руд. Вивианит ( $(\text{Fe}_{2.35-2.98}\text{Mg}_{0.00-0.33}\text{Mn}_{0.00-0.36}\text{Ca}_{0.00-0.21})\text{P}_{1.99-2.01}\text{O}_8 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) образует сростки пластинчатых кристаллов (0.5-10 мм) внутри раковин моллюсков и радиально-лучистые агрегаты в руде (рис. 4). Минерал значительно обогащен (в мас. %):  $\text{MnO}$  (до 5.3),  $\text{CaO}$  (до 4.4) и  $\text{MgO}$  (до 3.8). Анапаит ( $\text{Ca}_{1.96-2.00}(\text{Fe}_{0.85-0.96}\text{Mg}_{0.01-0.19}\text{Mn}_{0.00-0.03})(\text{P}_{1.99-2.00}\text{S}_{0.00-0.01})\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) образует расщепленные таблитчатые кристаллы (0.2-2 мм), друзы и, иногда сферолиты размером до 1 см. Он инкрустирует стенки протяженных (до 1 м) субгоризонтальных трещин мощностью 1-1.5 см. Составы этих фосфатов указывают на их образование в опресненных морских обстановках [Nekipelova et al., 2023].



**Рис. 4.** Облик анапаита, вивианита и ассоциирующих с ними минералов. Оптические фотографии (а, в, г) и изображение в обратно рассеянных электронах (б).

Икряные руды представляют собой чёрно-коричневые разнотельные пески, местами слабосцементированные (рис. 26). Они на 90-95 об. % сложены псевдооолитами неправильной формы и варьирующего размера: 0.1-0.6 мм по малой оси и 0.2-1.4 мм по большой оси. Состав псевдооолитов (мас. %):  $\text{SiO}_2$  – 2.3-15.2,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 1-5.7,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  <sub>общ</sub> – 50.5-76.3,  $\text{MnO}$  – 0.4-5.6,  $\text{MgO}$  – 0.6-1.5,  $\text{CaO}$  – 0.4-1.6,  $\text{P}_2\text{O}_5$  – 1.7-4.1. Окружающие их узкие (20-30 мкм) каймы обрастания сходны с корками пустынного загара и обогащены  $\text{MnO}$  (13.5-51.1 мас. %) и  $\text{V}_2\text{O}_5$  (до 2.28 мас. %). Содержание прочих элементов в каймах широко варьируют (мас. %):  $\text{SiO}_2$  – 9.2-33.9,

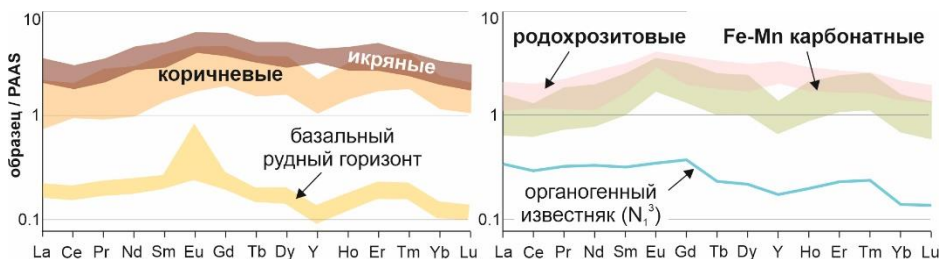


$\text{Al}_2\text{O}_3$  – 0.2-5.7,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  общ – 3.9-35.8,  $\text{MgO}$  – 0.3-1.9,  $\text{CaO}$  – 0.9-2.8,  $\text{P}_2\text{O}_5$  – 0.3-2.0. В рудные частицы включены слабоокатанные зерна кварца, полевых шпатов, изредка рутила, циркона, а также ксенотима и монацита. В слепых трещинах внутри псевдооолитов часто локализованы водные фосфаты LREE (рис. 3г-е).

В локальных участках икряных руд, сцементированных родохрозитом, содержание гетита снижается до 50-85 %. Родохрозит ( $\text{Mn}_{0.56-0.83}\text{Ca}_{0.14-0.39}\text{Fe}_{0.00-0.08}\text{Mg}_{0.00-0.08}$ )( $\text{CO}_3$ ) образует сростки изометричных индивидов и псевдоморфозы по раковинам моллюсков. Минерал характеризуется величинами  $\delta^{18}\text{O}$  от - 5.5 до - 8.6 ‰ и  $\delta^{13}\text{C}$  от - 12.9 до - 19.0 ‰ V-PDB.

Валовые пробы рыхлых икряных руд на 80-95 % состоят из гетита, содержат  $\leq 15$  % слоистых силикатов и  $\leq 5$  % кварца (от количества кристаллических фаз); доля рентгеноаморфной составляющей  $\sim 50$  %. Грубые фракции ( $\geq 0.25$  мм) икряных руд содержат до 95 % гетита при минимальном количестве силикатного материала (до 6 % кварца и до 5 % IS). Единичные пробы обогащены баритом (до 25 %). В составе тонких фракций ( $< 0.25$  мм) также преобладает гетит (60-80 %), доля IS достигает 30 %, а кварца – 20 %. Здесь же концентрируются зерна ультраустойчивых терригенных минералов, барита (до 20 %), а также сростки гипса и церуссита.

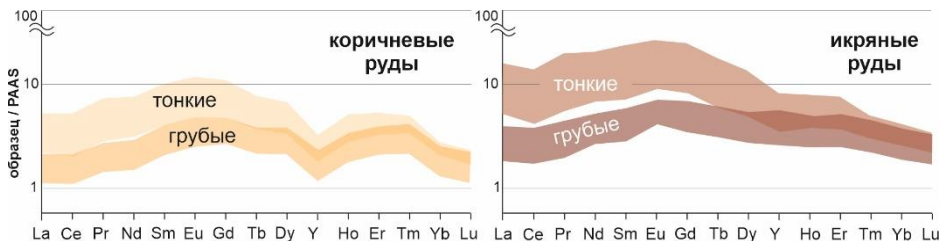
**Химический состав руд и их компонентов.** Информация о содержаниях макро- и микроэлементов в железных рудах Камыш-Бурунской мульды суммирована в табл. 1. Карбонатные руды обладают минимальными содержаниями  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , V, Zr и Th, но наиболее богаты MnO и CaO. Отношение в них  $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  вариативно и определяется количеством рудных частиц и интенсивностью гипергенных изменений. Карбонатные руды содержат  $\Sigma\text{REE}$  (130-421 ppm); относительно PAAS они вдвое богаче MREE ( $\text{Gd}_\text{N}/\text{La}_\text{N} = 1.7\text{-}2.6$ ) и могут быть слабо обогащены HREE ( $\text{Yb}_\text{N}/\text{La}_\text{N} = 0.9\text{-}1.6$ ). Во всех  $(\text{REE}+\text{Y})_\text{N}$  спектрах карбонатных руд присутствует отчетливая положительная  $\text{Eu}^*$  (1.2-2.5) аномалия, тогда как отрицательная  $\text{Y}^*$  аномалия ярко выражена только в Fe-Mn карбонатных рудах (0.6-0.7) и не характерна для родохрозитовых руд (1.1-1.3) (рис. 5).



**Рис. 5.** PAAS-нормализованные  $(\text{REE}+\text{Y})_\text{N}$  спектры валовых проб руд и пород Камыш-Бурунской мульды.

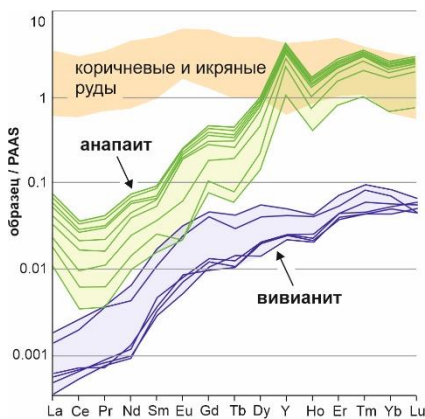
Коричневые руды наиболее богаты аллотигенным материалом и аккумулируют максимальные количества  $\text{SiO}_2$ , Zr и Th. Содержания в них V и As умеренные, а Ca, Mn, Mg и Sr – низкие. Концентрации  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  широко варьируют и определяются соотношением между рудными частицами и измененным силикатным цементом в конкретном образце. Химические составы валовых проб и грубых фракций ( $\geq 0.25$  мм) коричневых руд близки: их отличают умеренные (288-694 ppm) содержания  $\Sigma\text{REE}$  при сопоставимом с карбонатными рудами уровне обогащения MREE

( $Gd_N/La_N = 1.7-2.4$ ) и HREE ( $Yb_N/La_N = 0.7-1.6$ ). Тонкие фракции ( $< 0.25$  мм) этих руд наряду с материалом слоистых силикатов концентрируют ультраустойчивые терригенные минералы (рутил, циркон, ильменит, монацит). Как следствие, в сравнении с валовыми пробами они беднее  $Fe_2O_3$  и  $P_2O_5$ , но богаче  $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $K_2O$ , Zr, Y и Th. В тонких фракциях концентрация  $\Sigma REE = 925-2237$  ppm превышает таковую в PAAS в 4-10 раз (рис. 6). Обогащение этих фракций  $\Sigma REE$ , главным образом, обеспечивает опережающая аккумуляция LREE ( $Yb_N/La_N = 0.5-0.8$ ) и MREE ( $Gd_N/La_N = 1.8-2.2$ ). Большинству спектров валовых проб и размерных фракций коричневых руд присущи отрицательные  $Y^*$  и  $Ce^*$  аномалии (рис. 5, 6).



**Рис. 6.** PAAS-нормализованные  $(REE+Y)_N$  спектры грубых ( $\geq 0.25$  мм) и тонких ( $< 0.25$  мм) фракций коричневых и икряных руд Камыш-Бурунской мульды.

Икряные руды аккумулируют  $Fe_2O_3$ , V и As и отличаются высокими концентрациями Ca, Mn, Mg и Sr при низких –  $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ; содержания Zr, Th в них сопоставимы с таковыми в коричневых рудах. Эти руды концентрируют максимальные количества  $\Sigma REE$  (411-669 ppm) среди изученных типов керченских руд (рис. 5). Соответствующие спектры распределения  $(REE+Y)_N$  лишены контрастных аномалий; диапазоны величин  $Yb_N/La_N$  и  $Gd_N/La_N$  составляют 0.8-1.3 и 1.6-2.1. Тонкие фракции икряных руд аномально богаты  $\Sigma REE$  (1391-3026 ppm; 10-16-кратное превышение относительно PAAS). Спектрам распределения  $(REE+Y)_N$  в тонких



**Рис. 7.** PAAS-нормализованные  $(REE+Y)_N$  спектры анапайтов и вивианитов из керченских руд.

фракциях икряных руд присущи следующие индивидуальные особенности: 1) резкий рост содержаний  $\Sigma REE$  относительно грубых фракций и валовых проб; 2) резкое обогащение LREE и MREE; 3) умеренное обогащение HREE (рис. 6).

*Вивианит и анапайт* крайне бедны редкоземельными элементами: средние содержания  $\Sigma REE$  в анапайтах составляют 3.82 ppm, а в вивианитах – 0.93 ppm. Нормализованному спектру  $(REE+Y)_N$  анапайтов присущи отчетливые аномалии: умеренная отрицательная  $Ce^*$ , слабая положительная  $Eu^*$ , сильная положительная  $Y^*$ . Однако их главной особенностью является аномальное обогащение HREE ( $Yb_N/La_N = 11.1-144$ ) (рис. 7). Индикаторное отношение  $Y/No$ , характеризующее анапайт ( $X_{cp} = 59.2$ ), близко к таковому морской воды ( $Y/No_{морская\ вода}$

≈ 60) и однозначно указывает на гидрогенный источник REE [Chen et al., 2015], задействованный в образовании этого минерала. Спектры (REE+Y)<sub>N</sub> вивианитов демонстрируют обогащение MREE (Gd<sub>N</sub>/La<sub>N</sub> = 15.6-33.9) и HREE (Yb<sub>N</sub>/La<sub>N</sub> = 43-145) и лишены отчетливых аномалий.

**Минералы-концентраторы REE.** Поиск и идентификация минералов-концентраторов REE были выполнены методом СЭМ. Единичные слабоокатанные зерна и обломки (10-30 мкм) аллотигенных монацита ((Ce<sub>0.45-0.63</sub>La<sub>0.09-0.41</sub>Nd<sub>0.05-0.28</sub>Pr<sub>0.00-0.07</sub>Th<sub>0.00-0.08</sub>Y<sub>0.00-0.05</sub>Sm<sub>0.00-0.04</sub>Gd<sub>0.00-0.02</sub>U<sub>0.00-0.01</sub>)PO<sub>4</sub>) и ксенотима ((Y<sub>0.78-0.93</sub>Dy<sub>0.07-0.04</sub>Er<sub>0.0-0.04</sub>Yb<sub>0.00-0.04</sub>Gd<sub>0.00-0.04</sub>Ho<sub>0.00-0.02</sub>Sm<sub>0.00-0.01</sub>Eu<sub>0.00-0.01</sub>Tb<sub>0.00-0.01</sub>Tm<sub>0.00-0.01</sub>)PO<sub>4</sub>) обычно локализованы в цементе. В рудных частицах, преимущественно в слепых трещинах, были обнаружены обильные скопления аутигенных фосфатов LREE. Атомные отношения ΣREE и P в этих фазах близки к 1:1; главные катионы – Ce, La, Ca, Nd, Pr; концентрации Th и U ниже пределов их обнаружения; постоянный дефицит суммы указывает на присутствие воды. На этом основании фосфаты LREE из керченских руд были отнесены к разряду фаз рабдофанового типа (LREE(PO<sub>4</sub>) · nH<sub>2</sub>O) (табл. 2).

По особенностям морфологии и состава аутигенные фосфаты LREE подразделяются на два типа. Первый – это обильные субмикронные (< 1 мкм) индивиды хлопьевидной формы с умеренным содержанием CaO (X<sub>ср</sub> = 2.8 мас. %). Их составы (La<sub>0.03-0.23</sub>Ca<sub>0.02-0.49</sub>Ce<sub>0.01-0.56</sub>Pr<sub>0.00-0.12</sub>Nd<sub>0.00-0.16</sub>Sm<sub>0.00-0.15</sub>Gd<sub>0.00-0.02</sub>)PO<sub>4</sub> · nH<sub>2</sub>O позволяют квалифицировать эти фазы как ограниченные твердые растворы между фазами рабдофанового типа и броккитом: Ce(PO<sub>4</sub>) · nH<sub>2</sub>O – (Ca,Ce,Th)(PO<sub>4</sub>) · H<sub>2</sub>O. Фосфаты второго типа встречаются реже, обладают веретенообразной или округлой формой и достигают 2 мкм. Они богаче CaO (X<sub>ср</sub> = 6.3 мас. %) и содержат SO<sub>3</sub> (X<sub>ср</sub> = 1.9 мас. %). Состав (Ce<sub>0.23-0.42</sub>Ca<sub>0.22-0.47</sub>La<sub>0.09-0.20</sub>Nd<sub>0.10-0.15</sub>Pr<sub>0.03-0.05</sub>Y<sub>0.00-0.05</sub>Sm<sub>0.00-0.03</sub>(P<sub>0.82-0.98</sub>S<sub>0.02-0.18</sub>)O<sub>4</sub>) · nH<sub>2</sub>O позволяет отнести эти фазы к твердым растворам серии рабдофан-тристрамит: Ce(PO<sub>4</sub>) · nH<sub>2</sub>O – (Ca,U,Fe<sup>3+</sup>)(PO<sub>4</sub>),(SO<sub>4</sub>) · 2H<sub>2</sub>O. Таким образом, в тонких фракциях керченских железных руд, которые аномально обогащены REE, основной ресурс LREE связан с аутигенными фосфатами, тогда как собственных минералов MREE обнаружено не было.

## ГЛАВА 5. REE+Y В КЕРЧЕНСКИХ РУДАХ: ОСОБЕННОСТИ И ОБСТАНОВКИ НАКОПЛЕНИЯ, СЫРЬЕВОЙ ПОТЕНЦИАЛ

**Механизмы аккумуляции REE и Y в морских Fe-Mn осадках.** Главным источником REE в океане признан речной сток и заключенное в нем влекомое, взвешенное и растворенное вещество [Дубинин, 2004; Bau et al., 2014]. Наиболее распространенными минералами REE, переносимыми реками во влекомом и взвешенном состоянии, являются монацит ((LREE,Th)PO<sub>4</sub>) и ксенотим ((Y,HREE)PO<sub>4</sub>).

Растворенный речной сток состоит из коллоидной и истинно растворенной компонент. При смешении речных и морских вод происходит эффективное удаление REE из раствора во взвесь путем коагуляции коллоидов и сорбции REE на поверхности разнообразных частиц. В растворах фракционированием REE и Y управляет конкуренция между процессами их комплексообразования и адсорбцией на различных матрицах. В морских водах (pH = 7-8) лантаноиды образуют карбонатные комплексы: преимущественно монокарбонатные – [Ln(CO<sub>3</sub>)]<sup>+</sup> и бикарбонатные [Ln(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>. В морских водах Fe-(окси)гидроксиды, имеющие положительно заря-

женную поверхность, сорбируют комплексы  $[\text{Ln}(\text{CO}_3)_2]^-$  и опережающее аккумулируют MREE [Quinn et al., 2006]. В теории Mn-(окси)гидроксиды, поверхность которых заряжена отрицательно, должны избирательно сорбировать комплексы  $[\text{Ln}(\text{CO}_3)]^+$  и  $[\text{Y}(\text{CO}_3)]^+$  [Bau, Koschinsky, 2009]. Одновременно (окси)гидроксиды Mn способны катализировать окисление Ce(III) до Ce(IV) и затем удерживать Ce(IV) на своей поверхности [Seto, Akagi, 2008]. В морских осадках Mn-(окси)гидроксидам обычно присуще слабое обогащение MREE и положительные аномалии  $\text{Ce}^*$  и  $\text{Y}^*$  [Surya Prakash, 2012]. В насыщенных  $\text{O}_2$  морских водах окисление  $\text{Ce}^{3+}$  до  $\text{Ce}^{4+}$  часто сопровождается образованием малорастворимого церианита ( $\text{CeO}_2$ ) [Ohta, Kawabe, 2001], который накапливается в осадке. Как следствие, спектр распределения  $(\text{REE} + \text{Y})_N$  морской воды демонстрирует обогащение HREE в сочетании с отрицательной  $\text{Ce}^*$  и положительной  $\text{Y}^*$  аномалиями [Nozaki, 2001]. Указанные особенности распределения REE между морской водой и сосуществующими с ней минеральными сорбентами устойчивы и являются их геохимическими метками.

В ходе диагенеза морских Fe-Mn осадков поведение REE в значительной мере контролируют процессы микробиального дыхания [Canfield, Thamdrup, 2009]. Эти процессы сопровождается каскад химических превращений, в результате которых в осадке последовательно формируется серия аутигенных фаз: фосфаты LREE, карбонаты и фосфаты  $\text{Fe}^{2+}$  (рис. 8). Каждая из твердых фаз обладает уникальным профилем распределения REE и Y и наследует тип распределения редкоземельных элементов и иттрия сосуществующих с ними поровых вод [Yang et al., 2017] (рис. 9).

В средах с дефицитом кислорода и азота Mn- и Fe-редуцирующие бактерии окисляют органические субстраты путем переноса электронов на (окси)гидроксиды Mn и Fe [Canfield, Thamdrup, 2009]. При восстановительном растворении Fe(Mn)-(окси)гидроксилов сорбированные на них элементы, в частности REE переходят в поровые воды. При окислении осадка, REE способны вновь адсорбироваться на Fe(Mn)-(окси)гидроксидах. В осциллирующих редокс-условиях раннего диагенеза сорбция-десорбция REE на Fe(Mn)-(окси)гидроксидах приобретает гистерезисный характер, иными словами – десорбция никогда не бывает полной [Liu et al., 2017]. Это объясняет растущий от цикла к циклу уровень сорбции REE на Fe(Mn)-(окси)гидроксидах, при опережающем накоплении MREE, что и было обнаружено нами при изучении керченских железных руд.

Морские прибрежные Fe(Mn)-(окси)гидроксидные осадки (в частности, керченские оолитовые Fe руды) систематически обогащены не только REE, но и фосфором (среднее содержание  $\text{P}_2\text{O}_5$  в рудах мира – 1.56 мас. %; в керченских рудах – 2.4 мас. %). Фосфор преимущественно сорбирован на Fe(Mn)-(окси)гидроксидах в форме  $(\text{PO}_4)^{3-}$  [Gao, Mucci, 2003]. Циклическое растворение Fe(Mn)-(окси)гидроксилов сопровождается одновременным накоплением в поровых водах  $(\text{PO}_4)^{3-}$  и  $\text{REE}^{3+}$  с преобладанием LREE [Liu et al., 2017]. С учетом низкой растворимости гидратированных фосфатов LREE ( $\log K_{\text{sp}}^0 = -24 \div -26$  при  $T = 25^\circ\text{C}$  [Jonasson et al., 1985]), высвобождение в раствор даже минимальных количеств LREE способствует быстрому осаждению твердых фосфатов LREE (фаз рабдофанового типа).

Рост аутигенных карбонатов в морских осадках происходит непосредственно из бедных кислородом поровых вод умеренной щелочности. В таких водах микробиальное дыхание осуществляется с восстановлением  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , в резуль-

тате чего в поровый раствор последовательно переходят  $Mn^{2+}$  и затем  $Fe^{2+}$ . Как следствие, образование родохрозита ( $MnCO_3$ ) становится возможным уже в умеренно восстановительных условиях, смешанных Mn-Fe карбонатов – в промежуточных редокс-условиях, а появление сидерита ( $FeCO_3$ ) маркирует наиболее восстановленные обстановки. Геохимический маркер этих фаз – обогащение MREE и HREE.

В наиболее восстановительных условиях диагенеза возможно синхронное обогащение поровых вод  $Fe^{2+}$  и  $(PO_4)^{3-}$ , что обеспечивает условия для кристаллизации фосфатов  $Fe^{2+}$ , в частности вивианита [Hsu et al., 2014; Yang et al., 2017]. Наши исследования [Некипелова и др., 2020; Nekipelova et al., 2023] показали, что аутигенные  $Fe^{2+}$ -фосфаты (вивианит и анапаит) избирательно аккумулируют HREE.

**Особенности накопления REE и Y керченскими Fe рудами: уровни аккумуляции и формы нахождения REE и Y.** Доминирующий вклад в общий редкоземельный бюджет коричневых и икряных руд вносят Fe(Mn)-(окси)гидроксиды (рис. 10). Опережающее накопление MREE (рис. 5) в Fe(Mn)-(окси)гидроксидных рудах доказывает, что главной формой аккумуляции REE в них является сорбированная. Для тонких фракций этих руд характерны аномально высокие концентрации  $\Sigma REE+Y$ , главным образом обеспеченные вкладом MREE и LREE (рис. 6). Содержания REE и Y в карбонатных рудах незначительны и определяются количеством заключенных в них рудных частиц (табл. 1, рис. 10).

Минералого-геохимический анализ впервые позволил установить существенный вклад аутигенных фосфатов LREE (рабдофаноподобных фаз) в баланс REE керченских руд (рис. 11). При этом типоморфные для керченских Fe руд аутигенные фосфаты  $Fe^{2+}$  и Ca- $Fe^{2+}$  (вивианит и анапаит) оказались крайне бедны REE и Y (в среднем  $\Sigma REE < 5$  ppm). Аккумуляция аллотигенных REE- и Y-содержащих минералов, а также сорбция REE на силикатном материале также не вносят значимого вклада в общий редкоземельный бюджет керченских руд.

**Реконструкция условий седиментации и диагенеза керченских руд на базе геохимических данных.** Конфигурация  $(REE+Y)_N$  спектров коричневых и икряных руд (рис. 5) указывает на их формирование на этапе раннего диагенеза осадка в осциллирующих редокс-условиях (рис. 9). Коричневые руды (продукты окисления  $Fe^{2+}$ -силикатных осадков застойных лагун) возникли в умеренно окислительных обстановках, о чем свидетельствует минимальная величина  $Ce^*$  аномалии [Ohta, Kawabe, 2001]. Эта величина достигает максимума в икряных рудах (осадков волноприбойной зоны/пляжей), формировавшихся в зоне свободной аэрации. При повышении уровня моря этот рудный осадок вновь погружался под воду и вовлекался в процессы диагенетических изменений. Многократные флуктуации уровня киммерийского моря [Шнюков 1965; Попов и др., 2011] контролировали эпизодическую смену окислительно-восстановительных условий в рудном осадке, что, в итоге, обеспечило резкий рост уровня сорбции REE на Fe(Mn)-(окси)гидроксидах. В итоге, рудный осадок приобрел специфический тип  $(REE+Y)_N$  спектра с MREE экстремумом. Природу отрицательной  $Y^*$  аномалии в морских Fe осадках связывают с различной стехиометрией карбонатных комплексов  $REE^{3+}$  и  $Y^{3+}$ . Гидроксиды Fe, поверхность которых заряжена положительно, избирательно сорбировали из раствора комплексы  $[Ln(CO_3)_2]$ , создав тем самым отрицательную  $Y^*$  аномалию в коричневых рудах. Фазы Mn, напротив, избира-

тельно сорбировали комплексы  $[Y(CO_3)]^+$ . Как следствие, в икряных рудах (смешанных Fe-Mn осадках) отрицательная  $Y^*$  аномалия исчезает (рис. 12). Положение точек составов керченских Fe руд на дискриминационных диаграммах  $Ce_N/Ce^*_N - Y_N/Ho_N$  и  $Ce_N/Ce^*_N - Nd$  [Bau et al., 2014] позволило установить, что источником REE и Y в них были морские и/или поровые воды (рис. 13).

Накопление и удержание REE и Y в керченских рудах обеспечил процесс повторяющегося растворения-осаждения Fe(Mn)-(окси)гидроксидов, в результате которого не только рос общий уровень аккумуляции (сорбции) этих элементов, но и возникали благоприятные условия для осаждения обильных аутигенных фаз рабдофанового типа – водных фосфатов LREE (рис. 8). Морфология и характер распределения этих фаз (рис. 3в-е, табл. 2) выявили их многократную нуклеацию на Fe-(окси)гидроксидных частицах. В отличие от рабдофана  $(Ce(PO_4) \cdot H_2O)$  эти минералы богаты La, Pr, Nd и Ca (и, как следствие, беднее Ce) и содержат S (табл. 2). Вероятнее всего, образование зародышей аутигенных фосфатов LREE было вызвано эпизодическим проникновением морских вод (содержащих ионы  $(SO_4)^{2-}$  и  $Ca^{2+}$ ) в неуплотненный рудный осадок, который ранее испытал микробиальное восстановление Fe(Mn)-(окси)гидроксидов и сопряженную с ним десорбцию LREE и  $(PO_4)^{3-}$ . Спорадическое обогащение Y аутигенных фосфатов из икряных руд можно объяснить тем, что при диагенезе смешанных Fe(Mn)-(окси)гидроксидных осадков в ходе микробиальной редукции Mn фаз в поровые воды переходил и связанный с ними Y. Отсутствие в керченских рудах церианита  $(CeO_2)$  указывает на умеренное насыщение неконсолидированного осадка кислородом.

Конфигурация  $(REE+Y)_N$  спектров карбонатных руд (рис. 5) подобна таковой аутигенных карбонатов морских Fe осадков [Yang et al., 2017] (рис. 9), что позволяет связать их образование с процессом микробиальной редукции Fe(Mn)-(окси)гидроксидов в ходе диагенеза (рис. 8). Величины  $Ce^*$  аномалий, измеренные в карбонатных рудах, позволили сопоставить редокс-условия формирования осадков прибрежной зоны Камыш-Бурунской мульды (карьер «Е») и приустьевой части мульды (разрез «Аршинцево»). Родохрозитовый горизонт из береговой полосы Камыш-Бурунской мульды формировался при наибольшей степени окиснения среды из всех, оцененных нами для данного объекта ( $Ce^* = 0.9-1.3$ ). Тогда как Fe-Mn карбонаты из приустьевой части мульды возникли в условиях большей степени анокисии ( $Ce^* = 0.7-1.0$ ).

Изотопный состав C и O раковин моллюсков из коричневых руд Камыш-Бурунской мульды близок к таковому морских органогенных карбонатов [Campbell, 2006]. В отличие от них, изотопные характеристики C и O аутигенных карбонатов Fe и Mn керченских руд позволяют квалифицировать их как продукты диагенетических преобразований лагунных осадков, обогащенных органическим веществом (рис. 14). Характерный диапазон величин  $\delta^{18}O$  и дефицит Mg сообщают свидетельствуют, что аутигенные Fe-Mn карбонаты керченских руд, а также экзоскелеты моллюсков сформировались в слабосоленых (опресненных) морских водах.

Конфигурация спектров распределения  $(REE+Y)_N$  в вивианитах и анапайтах из керченских руд типична для аутигенных фаз, образовавшихся в наиболее восстановительных обстановках диагенеза железистых осадков (рис. 7) [Yang et al., 2017]. Причиной перехода  $Fe^{2+}$  и  $(PO_4)^{3-}$  в раствор являются частичное восстано-

ление Fe-(окси)гидроксидов, инициированное биотической активностью, и последующая десорбция фосфат-иона. В керченских рудах скопления вивианита развиты локально и обычно сосредоточены в раковинах моллюсков (рис. 4в). Дегградация белковых тел моллюсков обеспечивала восстановительные условия и обеспечивала высокий уровень концентрации фосфат-иона в среде кристаллизации. Локализация анапайта в открытых трещинах, секущих рудный осадок, и особенности спектров распределения  $(\text{REE}+\text{Y})_{\text{N}}$  (рис. 7), сообща указывают на образование этого минерала при участии морской воды уже после консолидации рудного осадка (рис.4а).

**Керченские осадочные железные руды как новый потенциальный тип редкоземельного сырья.** Анализ баз литературных данных показал, что структура накопления LREE, MREE и HREE керченскими рудами типична для морских осадочных Fe руд (рис. 15). Сопоставление профилей распределения  $(\sum \text{REE}+\text{Y})_{\text{N}}$  в рудах Камыш-Бурунской мульды и оолитовых Fe рудах других месторождений/рудопроявлений мира выявляет их близкое сходство [Некипелова и др., 2021; 2022]. Руды из морских обстановок характеризуются однотипными спектрами распределения  $(\text{REE}+\text{Y})_{\text{N}}$  с отчетливым обогащением MREE. Анализ трендов распределения REE и Y позволяет сделать вывод, что для аккумуляции REE и Y в осадочных железных рудах наиболее благоприятны прибрежно-морские седиментационные обстановки. По особенностям трендов накопления REE и набору их фаз-концентраторов керченские руды подобны оолитовым Fe рудам месторождения Бакчар (Томская область) [Rudmin et al., 2019; Sokol et al., 2020; Некипелова и др., 2021]. В сравнении с фанерозойскими месторождениями-аналогами, керченские руды в среднем богаче  $\sum \text{REE}+\text{Y}$  и, в частности, Nd, Pr и MREE, но при этом бедны Th и U. Содержания Pr, Nd, MREE и Y в керченских рудах, в целом, сходны с таковыми в морских железомарганцевых конкрециях и фосфоритах, которые в последние годы рассматривают как потенциальные нетрадиционные источники REE сырья [Kato et al., 2011; Emsbo et al., 2015]. Этот факт дает основание полагать, что морские оолитовые Fe руды, и керченские руды в частности, также являются перспективным типом нетрадиционного редкоземельного сырья. Опережающее накопление в керченских рудах Pr, Nd и MREE способно минимизировать затраты на селективное извлечение полезного компонента, а низкие концентрации Th и U в сравнении с традиционными REE рудами магматического генезиса резко снижают класс радиологической опасности как самих руд, так и всех продуктов, и отходов технологической цепочки. Важнейшими преимуществами керченских железорудных месторождений являются их простое геологическое строение, возможность отработки открытым способом и дисперсное состояние руд.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итоговую концентрацию и распределение REE и Y в осадках сложного состава сообщая определяют вклады их индивидуальных компонентов, выявить которые позволяет анализ конфигурации нормализованных спектров распределения  $(\text{REE}+\text{Y})_{\text{N}}$ . Доминирующий вклад в общий редкоземельный бюджет керченских Fe руд вносят процессы сорбции REE (с опережающим накоплением MREE) на Fe(Mn)-(окси)гидроксидах и рост аутигенных фаз рабдофанового типа в ходе диагенеза осадка. Вклад силикатного материала, аутигенных карбонатов и  $\text{Fe}^{2+}$ -

содержащих фосфатов в суммарный редкоземельный бюджет керченских руд не имеет существенного значения.

В совокупности характеристики распределения REE и Y в различных типах руд и их индивидуальных компонентах (размерных фракциях, и аутигенных минералах – фосфатах LREE,  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Ca-Fe}^{2+}$ , карбонатах Fe и Mn) а также изотопно-геохимические характеристики аутигенных карбонатов являются эффективным инструментом реконструкции седиментационных обстановок образования осадочных Fe руд. Комплекс полученных данных свидетельствует, что керченские руды формировались в опресненных лагунах и лиманах в осциллирующих окислительно-восстановительных условиях при ограниченном поступлении терригенного материала, что целиком согласуется с общепринятыми представлениями об образовании оолитовых железных руд Керченского полуострова. Значительное влияние на фазовый и микроэлементный состав керченских руд оказала интенсивность биотических процессов на стадии раннего диагенеза железистого осадка и в ходе его дальнейших гипергенных преобразований. Особенности накопления REE в керченских рудах характеризует их как перспективный тип нетрадиционного редкоземельного сырья.

### Список публикаций по теме диссертации.

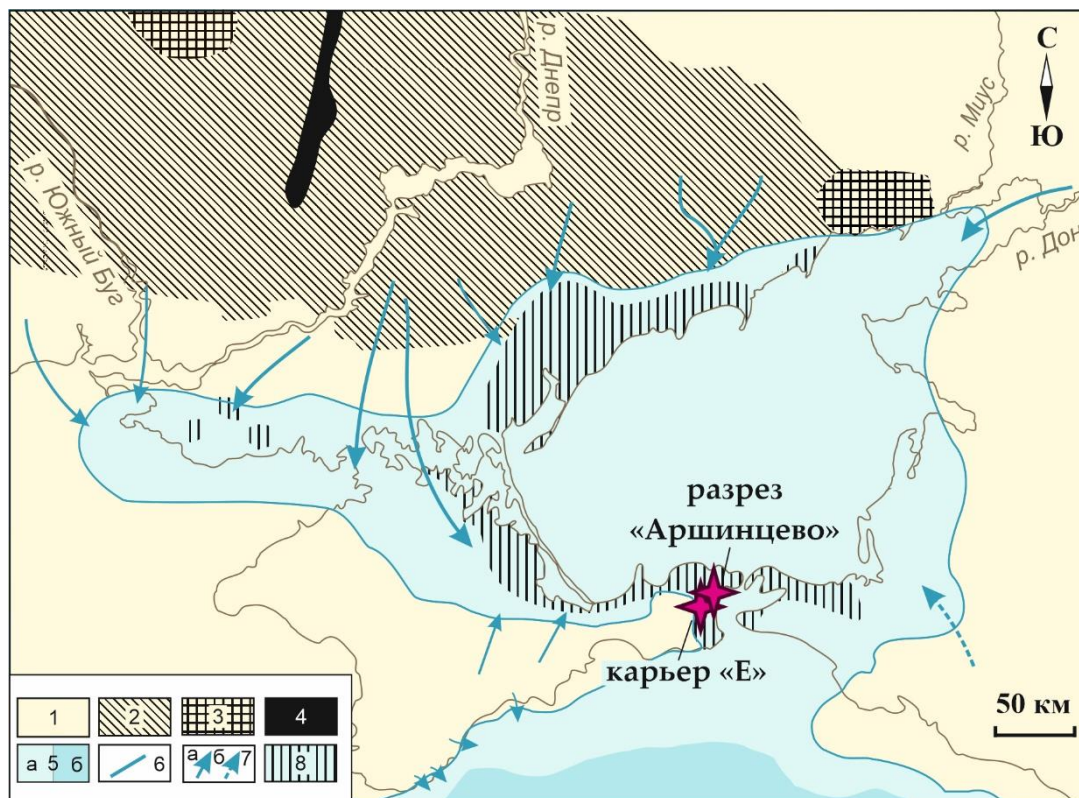
#### *Статьи в рецензируемых научных журналах по списку ВАК:*

1. Sokol E. V., Kokh S. N., Kozmenko O. A., **Nekipelova A. V.**, Rudmin M., Khvorov P. V., Artemyev D. A. Geochemistry and mineralogy of rare earth elements in high-phosphorus ooidal ironstones: a case study of the Kamysh-Burun deposit (Azov-Black Sea iron Province). Ore Geology Reviews, 2020, 103827.
2. **Некипелова А.В.**, Сокол Э.В., Кох С.Н., Хворов П.В. Редкоземельные фосфаты в керченских икряных рудах. Геология и геофизика, 2021, т. 62(10), с. 1447-1471.
3. **Некипелова А.В.**, Сокол Э.В., Кох С.Н., Филиппова К.А. Керченские осадочные железные руды-нетрадиционный источник Nd и MREE: особенности и перспективы. Руды и металлы, 2022, вып. (1), с. 106-120.
4. **Nekipelova A. N.**, Kokh S. N., Sokol E. V., Kozmenko O. A. Major and trace element signatures in lagoon vivianite: a case study from the Kerch ooidal ironstones. In Springer Proceedings in Earth and Environmental Sciences: XIII General Meeting of the Russian Mineralogical Society and the Fedorov Session. Cham: Springer International Publishing, 2023, p. 372-381.

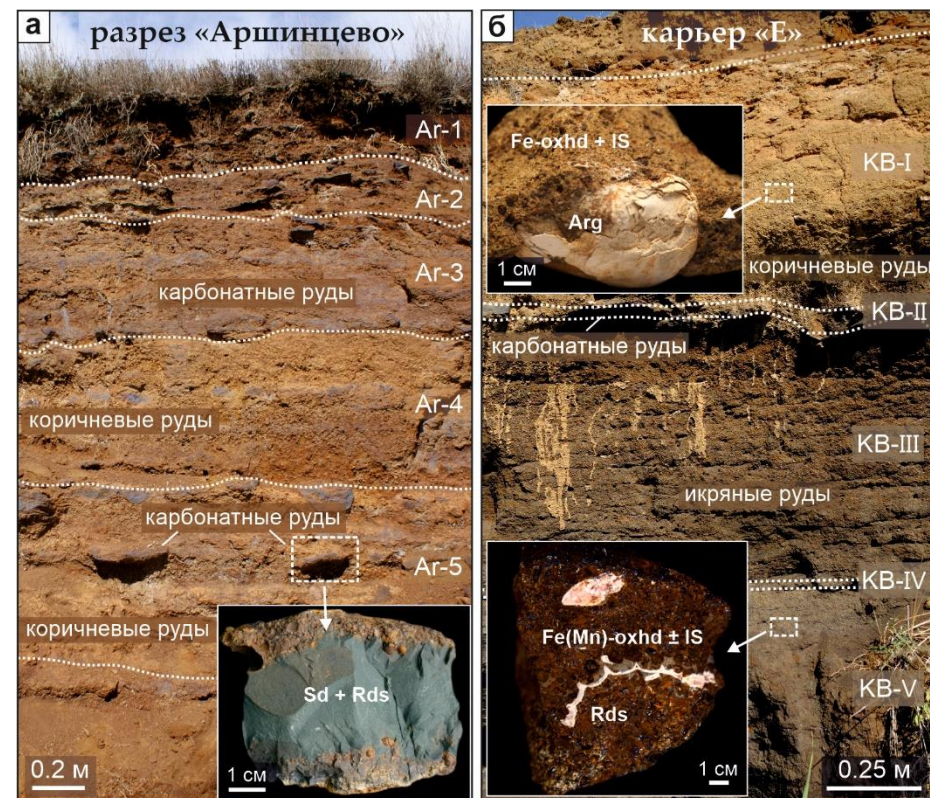
#### *Тезисы докладов:*

1. **Nekipelova A. V.**, Sokol E. V., Artemyev D. A., Kozmenko O. A., Kokh S. N. Anapaite from the Kerch Oolitic Iron Ores: Geochemical Signals and Environment Marker. Book of Abstracts XIX International Meeting On Crystal Chemistry, X-Ray Diffraction And Spectroscopy Of Minerals, 2019, p. 115.
2. **Некипелова А.В.**, Кох С.Н., Сокол Э.В., Козыменко О.А., Артемьев Д.А. Аутигенные фосфаты  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Ca-Fe}^{2+}$  из керченских железных руд: PЗЭ+Y характеристики и условия образования. Металлогения древних и современных океанов, 2020, т. 1, с. 60-65.
3. **Некипелова А.В.**, Сокол Э.В., Кох С.Н. LREE, MREE, HREE, U и Th – ключевые компоненты редкоземельных руд различных генетических типов. Материалы VI Международной конференции «Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека», 2021, т. 1, с. 392-397.
4. **Nekipelova A. V.**, Sokol E. V., Kokh S. N. Formation Conditions of Fe-Mn Carbonates from Kerch Ironstones: Evidence from Stable Isotopes. Proceedings of X International Siberian Early Career GeoScientists Conference, 2022, p. 33-35.
5. **Некипелова А.В.** Реконструкция условий седиментации и диагенеза керченских руд на базе геохимических данных. Металлогения древних и современных океанов, 2023, т. 1, с. 52-55.





**Рис. 1.** Палеогеографическая схема киммерийского ( $N_2^1$ ) бассейна седиментации Северного Причерноморья; составлена автором по материалам [Ковалев и др., 1957; Шнюков, 1965; Клочков и др., 1984; Лимонов, 1992]: 1 – суша, 2 – выступ фундамента Восточно-Европейской платформы (Украинский щит, AR-PR); 3-4 – породные комплексы Украинского щита: 3 – магматические комплексы (Корсунь-Новомиргородский и Восточно-Приазовский массивы, PR), 4 – железистые кварциты (криворожская и ингуло-ингулецкая серии, PR); 5 – шельф (а) и континентальный склон (б) Эвксинского водоема; 6 – граница Эвксинского водоема; 7 – достоверные (а) и предполагаемые (б) направления сноса терригенного материала; 8 – области распространения киммерийских ( $N_2^1$ ) оолитовых Fe руд.

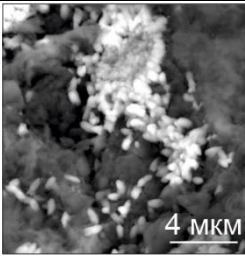
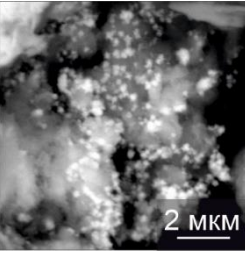
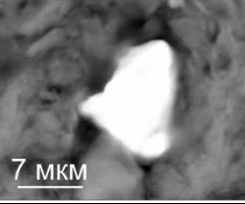
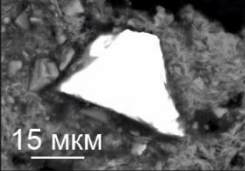


**Рис. 2.** Облик керченских железных руд (сентябрь 2020 г.), вскрытых в береговом обрыве Чёрного моря, разрез «Аршинцево» (а) и в северном борту карьера «Е» (б). Сокращения названий минералов (здесь и далее): Arg = арагонит; Fe-oxhd = Fe-(окси)гидроксиды; IS = железистый иллит-сметтит (ферросапонит), Mn-oxhd = Mn-(окси)гидроксиды; Rds = родохрозит; Sd = сидерит.

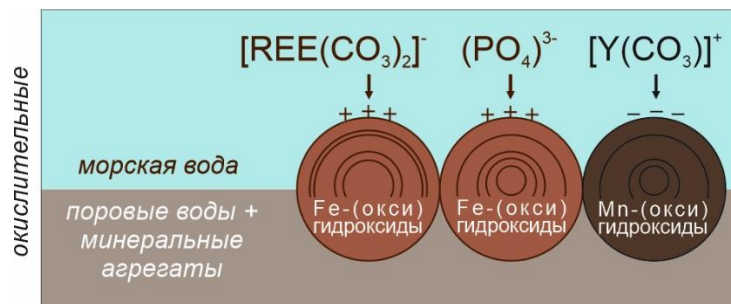
Табл. 1. Средний макро- и микрокомпонентный состав главных типов руд Камыш-Бурунской мульды.

| Компоненты                     | Карбонатные руды | Коричневые руды |                  |                 | Икряные руды |                  |                  |
|--------------------------------|------------------|-----------------|------------------|-----------------|--------------|------------------|------------------|
|                                | вал<br>n = 10    | вал<br>n = 11   | фракции          |                 | вал<br>n = 6 | фракции          |                  |
|                                |                  |                 | грубые<br>n = 18 | тонкие<br>n = 9 |              | грубые<br>n = 30 | тонкие<br>n = 15 |
| мас. %                         |                  |                 |                  |                 |              |                  |                  |
| SiO <sub>2</sub>               | 13.37            | 18.84           | 11.88            | 24.64           | 13.52        | 13.15            | 26.54            |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.15             | 0.18            | 0.17             | 0.26            | 0.18         | 0.18             | 0.32             |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 3.54             | 3.98            | 3.97             | 6.28            | 3.91         | 4.38             | 6.90             |
| FeO                            | 6.85             | <0.05           | <0.05            | <0.05           | <0.05        | <0.05            | <0.05            |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 35.39            | 53.62           | 58.51            | 41.56           | 55.46        | 59.95            | 42.29            |
| MnO                            | 15.86            | 1.73            | 2.61             | 2.63            | 3.64         | 2.28             | 5.12             |
| MgO                            | 0.64             | 0.79            | 0.78             | 1.06            | 0.73         | 0.36             | 0.55             |
| CaO                            | 5.85             | 2.48            | 1.88             | 2.01            | 1.37         | 1.25             | 1.78             |
| Na <sub>2</sub> O              | 0.42             | 0.78            | 0.71             | 1.23            | 0.31         | <0.05            | <0.05            |
| K <sub>2</sub> O               | 0.32             | 0.34            | 0.29             | 0.57            | 0.45         | 0.49             | 0.93             |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 2.77             | 2.33            | 2.49             | 1.59            | 1.88         | 1.95             | 1.49             |
| SO <sub>3</sub>                | 0.61             | 0.25            | 0.35             | 0.76            | 3.02         | 1.82             | 1.13             |
| ППП                            | 20.24            | 13.96           | 15.90            | 16.18           | 13.35        | 10.16            | 9.46             |
| Сумма                          | 99.75            | 99.92           | 99.75            | 100.10          | 99.77        | 99.46            | 99.53            |
| ppm                            |                  |                 |                  |                 |              |                  |                  |
| V                              | 191              | 285             | 314              | 20.0            | 552          | 595              | 495              |
| As                             | 349              | 614             | 707              | 421             | 1176         | 1226             | 938              |
| Sr                             | 252              | 75.0            | 78.2             | 98.3            | 766          | 359              | 448              |
| Zr                             | 30.2             | 45.6            | 49.6             | 70.8            | 45.1         | 49.4             | 93.5             |
| Th                             | 3.24             | 5.65            | 6.57             | 18.1            | 3.99         | 3.97             | 14.8             |
| Y                              | 46.0             | 51.0            | 15.4             | 25.3            | 105          | 110              | 181              |
| La                             | 49.3             | 155             | 169              | 873             | 119          | 126              | 416              |
| Ce                             | 100              | 315             | 73.7             | 155             | 213          | 223              | 813              |
| Pr                             | 12.9             | 48.4            | 142              | 315             | 28.2         | 30.0             | 119              |
| Nd                             | 53.6             | 196             | 21.6             | 48.4            | 139          | 148              | 489              |
| Sm                             | 11.6             | 42.6            | 88.3             | 196             | 24.6         | 26.1             | 92.5             |
| Eu                             | 3.20             | 9.55            | 19.5             | 42.6            | 9.29         | 6.58             | 23.2             |
| Gd                             | 11.8             | 38.4            | 4.47             | 9.55            | 25.4         | 27.2             | 91.4             |
| Tb                             | 1.64             | 4.65            | 19.2             | 38.4            | 3.54         | 3.74             | 9.13             |
| Dy                             | 9.36             | 25.3            | 2.58             | 4.65            | 19.9         | 22.0             | 49.2             |
| Ho                             | 1.78             | 2.61            | 2.79             | 4.14            | 3.77         | 4.15             | 6.79             |
| Er                             | 4.91             | 7.07            | 7.62             | 10.2            | 11.9         | 12.0             | 18.2             |
| Tm                             | 0.65             | 0.95            | 1.03             | 1.29            | 1.34         | 1.49             | 1.87             |
| Yb                             | 3.87             | 5.56            | 6.03             | 7.01            | 7.86         | 8.79             | 10.7             |
| Lu                             | 0.53             | 0.73            | 0.80             | 0.86            | 1.09         | 1.21             | 1.34             |
| ΣREE                           | 265              | 397             | 558              | 1705            | 607          | 640              | 2141             |

Табл. 2. Типичный состав аутигенных и аллотигенных (детритовых) фосфатов REE и Y из керченских железных руд Камыш-Бурунской мульды.

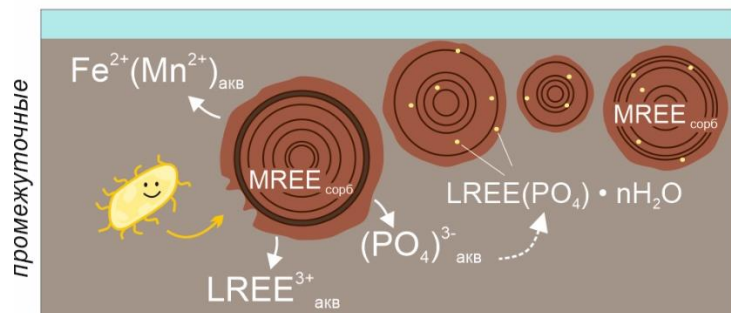
| Изображения в обратно<br>рассеянных электронах                                        |                  | Компоненты, мас. %             |                                |                                |                                |                                |                                |                                |                                |                               |                               |       |  |
|---------------------------------------------------------------------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------|--|
| Аутигенный фосфат LREE (рабдофан - тристрамит)                                        |                  |                                |                                |                                |                                |                                |                                |                                |                                |                               |                               |       |  |
|    | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO                            | Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | SO <sub>3</sub>               | Сумма |  |
|                                                                                       | 3.87             | 1.85                           | 6.01                           | 4.34                           | 20.77                          | 11.48                          | 2.24                           | 6.05                           | 1.21                           | 19.64                         | 0.40                          | 77.86 |  |
|                                                                                       | 3.83             | 2.32                           | 19.64                          | 7.16                           | 14.47                          | 7.75                           | 1.78                           | 6.67                           | <0.3                           | 23.72                         | 3.00                          | 90.34 |  |
|                                                                                       | 3.70             | 2.04                           | 17.26                          | 6.91                           | 14.25                          | 7.10                           | 1.47                           | 6.79                           | <0.3                           | 22.25                         | 2.92                          | 84.69 |  |
|                                                                                       | 2.95             | 0.60                           | 13.20                          | 7.02                           | 13.84                          | 9.07                           | 2.25                           | 8.17                           | <0.3                           | 23.65                         | 1.32                          | 82.07 |  |
|                                                                                       | 1.16             | 0.68                           | 21.05                          | 6.04                           | 12.83                          | 7.62                           | 2.02                           | 7.83                           | <0.3                           | 20.14                         | 1.35                          | 80.72 |  |
|                                                                                       | 3.44             | 1.83                           | 23.81                          | 6.27                           | 12.52                          | 6.07                           | 2.07                           | 6.22                           | 1.25                           | 19.00                         | 2.50                          | 84.98 |  |
|                                                                                       | 3.19             | 1.47                           | 19.62                          | 7.96                           | 10.26                          | 5.09                           | 1.85                           | 5.95                           | 1.23                           | 18.77                         | 3.70                          | 79.09 |  |
|                                                                                       | 2.20             | 1.19                           | 20.56                          | 6.14                           | 12.16                          | 7.83                           | 1.91                           | 7.48                           | <0.3                           | 19.48                         | 1.65                          | 80.60 |  |
|                                                                                       | 1.35             | 0.79                           | 27.73                          | 5.81                           | 11.37                          | 7.45                           | 1.60                           | 7.12                           | <0.3                           | 18.72                         | 1.32                          | 83.26 |  |
| Аутигенный фосфат LREE (фаза рабдофанового типа)                                      |                  |                                |                                |                                |                                |                                |                                |                                |                                |                               |                               |       |  |
|    | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO                            | MnO                            | CaO                            | Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | SO <sub>3</sub>               | Сумма |  |
|                                                                                       | <0.3             | <0.3                           | <0.3                           | <0.3                           | 0.53                           | 34.56                          | 16.97                          | 3.48                           | 9.94                           | 30.20                         | <0.3                          | 95.68 |  |
|                                                                                       | 1.18             | 0.43                           | 3.76                           | <0.3                           | 0.41                           | 30.13                          | 14.55                          | 2.94                           | 10.65                          | 29.15                         | <0.3                          | 93.20 |  |
|                                                                                       | <0.3             | <0.3                           | <0.3                           | <0.3                           | 1.04                           | 29.54                          | 14.62                          | <0.3                           | 10.53                          | 29.15                         | <0.3                          | 84.88 |  |
|                                                                                       | 6.42             | 2.51                           | 9.18                           | 6.59                           | 4.58                           | 18.72                          | 9.08                           | 2.36                           | 7.55                           | 18.95                         | <0.3                          | 85.94 |  |
|                                                                                       | <0.3             | <0.3                           | 15.44                          | <0.3                           | 7.29                           | 10.13                          | 5.44                           | <0.3                           | 6.80                           | 22.48                         | <0.3                          | 67.58 |  |
|                                                                                       | <0.3             | <0.3                           | 19.41                          | <0.3                           | 14.18                          | 8.70                           | 1.81                           | 8.22                           | <0.3                           | 26.23                         | <0.3                          | 78.55 |  |
|                                                                                       | <0.3             | <0.3                           | 18.47                          | <0.3                           | 15.65                          | 7.90                           | 1.83                           | 7.79                           | 1.32                           | 27.42                         | <0.3                          | 80.38 |  |
| Аллотигенный (детритовый) ксенотим                                                    |                  |                                |                                |                                |                                |                                |                                |                                |                                |                               |                               |       |  |
|   | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO                            | MnO                            | Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | Сумма |  |
|                                                                                       | 1.43             | <0.3                           | <0.3                           | 2.01                           | 3.48                           | 5.66                           | 1.41                           | 3.76                           | 3.31                           | 32.08                         | 35.72                         | 88.86 |  |
|                                                                                       | 1.43             | <0.3                           | 1.84                           | <0.3                           | 4.20                           | 7.13                           | 1.60                           | 4.54                           | 2.54                           | 31.62                         | 35.08                         | 89.98 |  |
|                                                                                       | 2.91             | <0.3                           | 0.75                           | 1.59                           | 2.34                           | 4.45                           | 1.08                           | 3.97                           | 3.63                           | 31.56                         | 31.44                         | 83.72 |  |
|                                                                                       | 3.08             | <0.3                           | 6.81                           | <0.3                           | 1.59                           | 4.84                           | <0.3                           | 3.45                           | 2.47                           | 29.25                         | 31.19                         | 82.68 |  |
|                                                                                       | 3.92             | 0.94                           | 9.88                           | <0.3                           | 2.60                           | 5.76                           | 1.47                           | 3.33                           | 2.22                           | 28.80                         | 30.93                         | 89.85 |  |
| Аллотигенный (детритовый) монацит                                                     |                  |                                |                                |                                |                                |                                |                                |                                |                                |                               |                               |       |  |
|  | SiO <sub>2</sub> | FeO                            | Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | ThO <sub>2</sub>               | UO <sub>2</sub>               | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | Сумма |  |
|                                                                                       | 0.56             | 1.43                           | 24.73                          | 11.08                          | 2.90                           | 10.17                          | 2.27                           | 1.65                           | 8.55                           | 0.95                          | 29.51                         | 93.80 |  |
|                                                                                       | <0.3             | <0.3                           | 31.16                          | 13.42                          | 3.78                           | 11.13                          | <0.3                           | <0.3                           | 1.12                           | <0.3                          | 29.03                         | 89.64 |  |
|                                                                                       | <0.3             | <0.3                           | 29.24                          | 14.85                          | 3.44                           | 12.12                          | 2.24                           | 1.28                           | 4.30                           | 0.58                          | 29.74                         | 97.79 |  |
|                                                                                       | <0.3             | <0.3                           | 29.30                          | 15.30                          | 3.10                           | 11.90                          | 2.60                           | 1.06                           | 3.78                           | 0.38                          | 30.40                         | 97.82 |  |
|                                                                                       | <0.3             | <0.3                           | 31.40                          | 14.50                          | 2.86                           | 12.50                          | 1.97                           | 1.33                           | 2.56                           | 0.42                          | 30.82                         | 98.36 |  |
| <0.3                                                                                  | <0.3             | 31.77                          | 19.55                          | 3.57                           | 11.43                          | <0.3                           | <0.3                           | 2.97                           | 0.30                           | 29.86                         | 99.45                         |       |  |





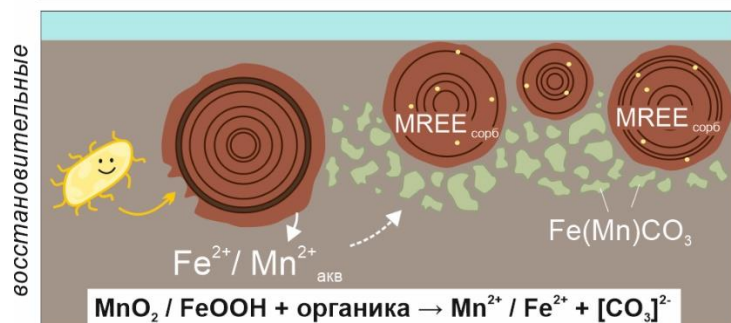
### Сорбция REE и P на Fe(Mn)-(окси)гидроксидах

На положительно заряженной поверхности (окси)гидроксидов Fe сорбируются отрицательно заряженные комплексы  $[REE(CO_3)_2]^-$  и  $[PO_4]^{3-}$ ; (окси)гидроксиды Mn сорбируют комплексы  $[Y(CO_3)]^+$



### Редукция Fe(Mn)-(окси)гидроксидов: кристаллизация аутигенных фосфатов LREE

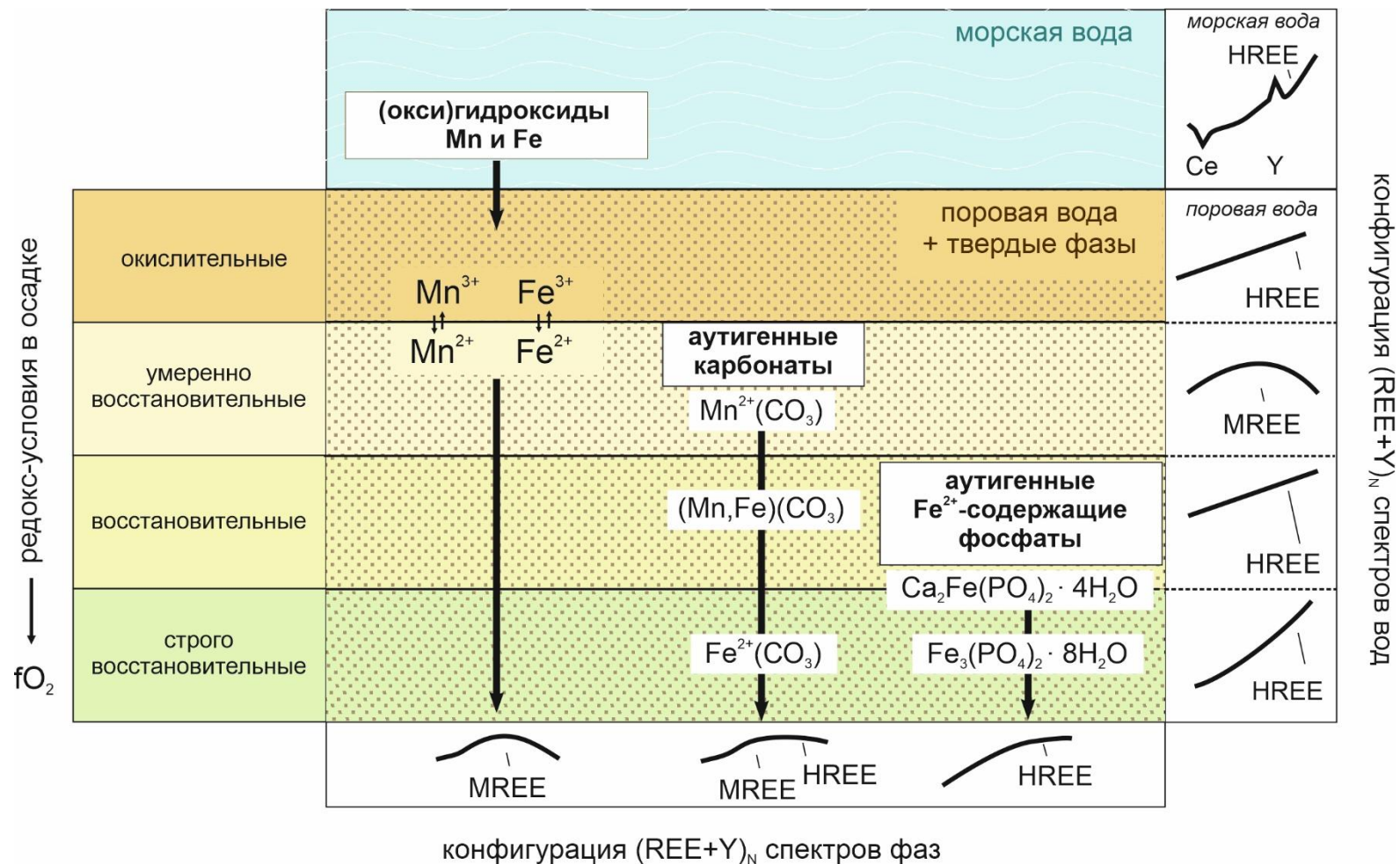
Микробиальная активность приводит к восстановительному растворению (окси)гидроксидов Fe и Mn. Поровые воды аккумулируют REE (преимущественно LREE) и  $[PO_4]^{3-}$ . Низкие произведения растворимости фосфатов LREE способствуют их быстрому связыванию в твердую фазу и осаждению в порах и микротрещинах рудных частиц



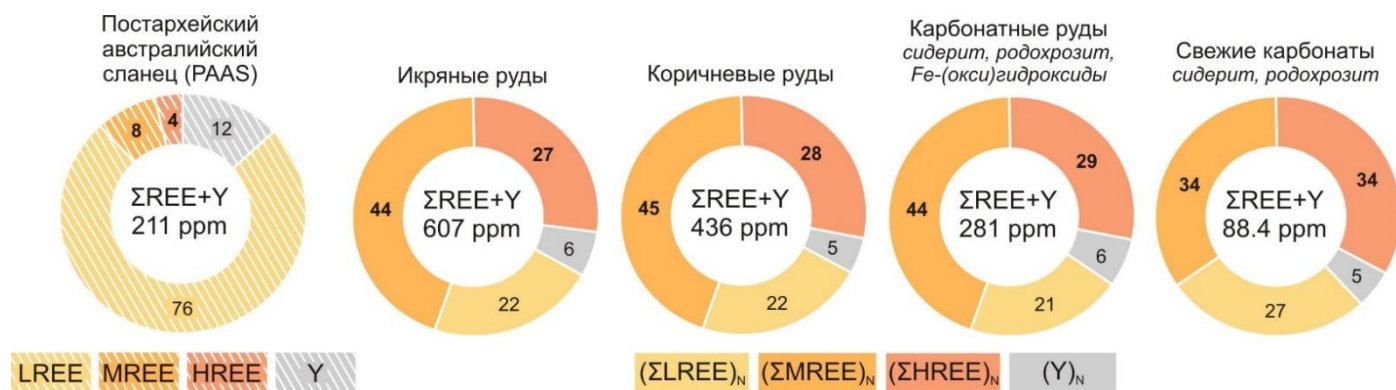
### Редукция Fe(Mn)-(окси)гидроксидов: кристаллизация аутигенных карбонатов Fe и Mn

В результате микробиальной активности бедные кислородом поровые воды аккумулируют  $Fe^{2+}(Mn^{2+})$  и  $[CO_3]^{2-}$ . Непосредственно из этих поровых вод кристаллизуются аутигенные карбонаты Fe<sup>2+</sup> и Mn<sup>2+</sup> и формируют карбонатный цемент

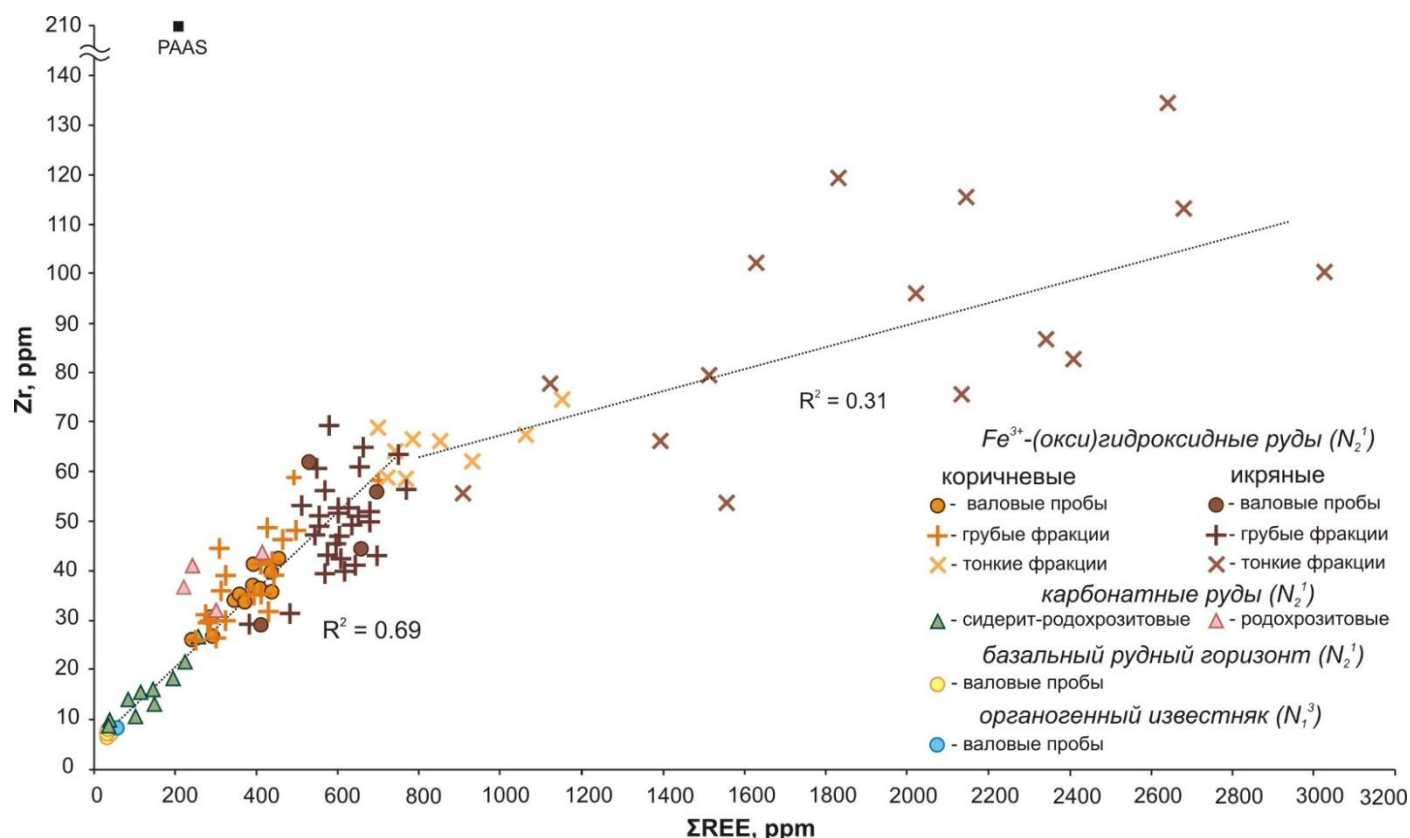
**Рис. 8.** Обобщенная схема, иллюстрирующая механизмы образования аутигенных фосфатов LREE и карбонатов Fe и Mn в оолитовых керченских железных рудах.



**Рис. 9.** Модель распределения REE+Y в морских осадках сложного состава в применении к осадочным оолитовым железным рудам. Составлено с использованием модифицированной схемы [Yang et al., 2017].

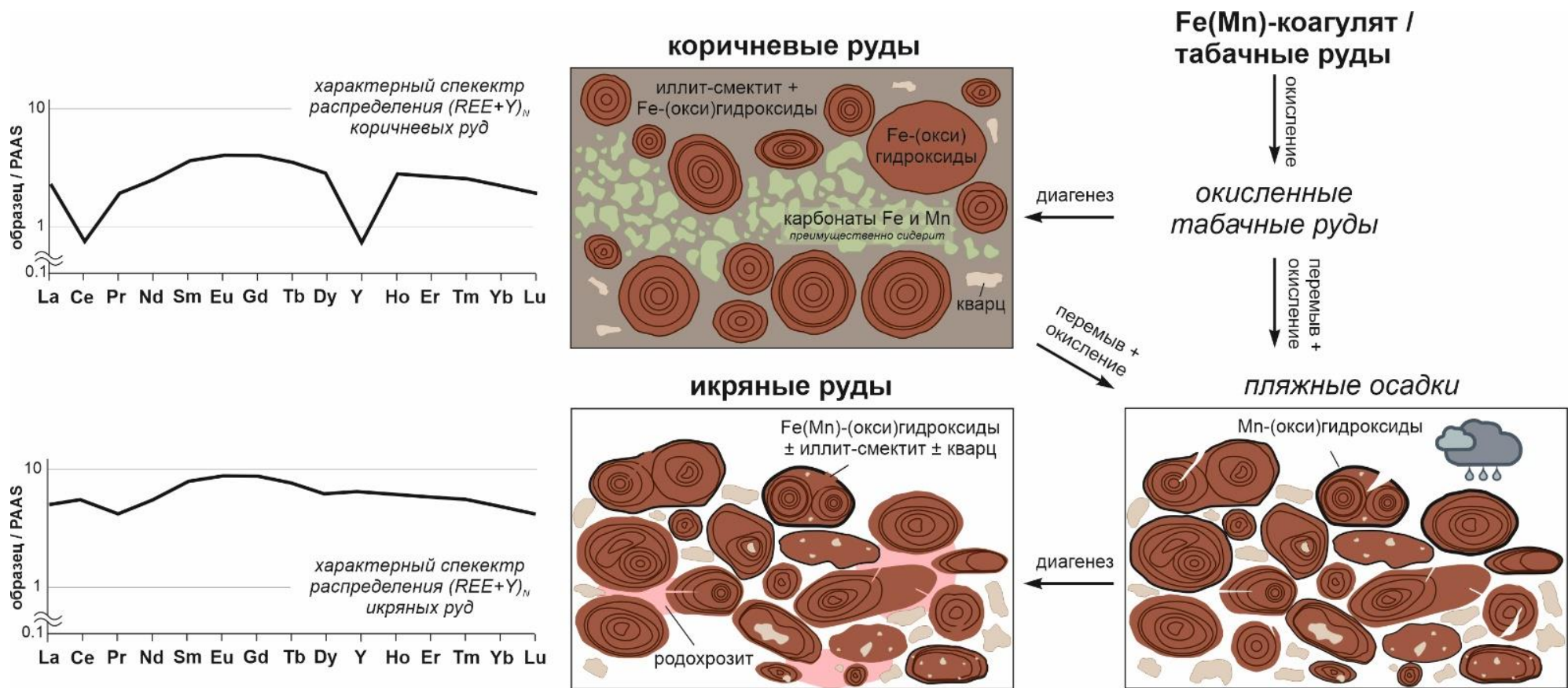


**Рис. 10.** Нормализованные количества ( $\Sigma\text{LREE}$ )<sub>N</sub>, ( $\Sigma\text{MREE}$ )<sub>N</sub>, ( $\Sigma\text{HREE}$ )<sub>N</sub> и ( $\text{Y}$ )<sub>N</sub> и средние содержания  $\Sigma\text{REE}+\text{Y}$  в керченских железных рудах и их компонентах (в %). Нормировка выполнена на аналогичные характеристики PAAS [Taylor, McLennan, 1985]. Структура накопления REE и Y во всех типах керченских руд по существу идентична и контролируется Fe(Mn)-(окси)гидроксидными, которые преимущественно аккумулируют MREE. Неизмененные (свежие) аутигенные карбонаты Fe и Mn значительно обогащены HREE и LREE: удельные доли этих элементов увеличиваются за счет уменьшения доли MREE. Такая структура накопления LREE, MREE и HREE свежими карбонатами объясняется значительно более низким содержанием в этом материале Fe(Mn)-(окси)гидроксидных рудных частиц.

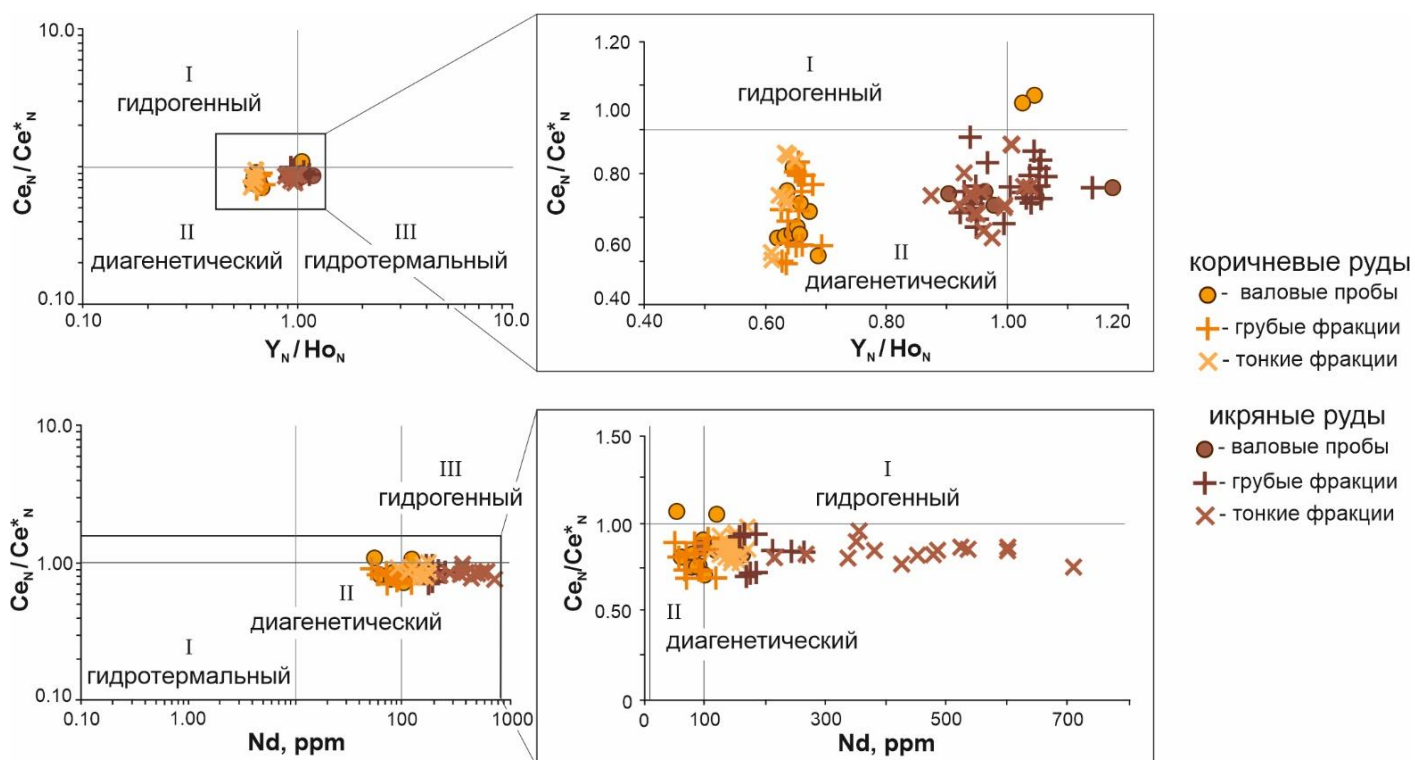


**Рис. 11.** Положение фигуративных точек составов проб киммерийских и понтийских осадков на диаграмме  $\Sigma\text{REE}-\text{Zr}$ . Состав постархейского австралийского глинистого сланца (PAAS) по данным [Taylor, McLennan, 1985]. На диаграмме в области низких и умеренных концентраций  $\Sigma\text{REE}$  (до 500 ppm) точки составов понтийского известняка, базального рудного горизонта, карбонатных руд, валовых проб коричневых и икранных руд, а также их грубых фракций ( $\geq 0.25$  мм) образуют единый крутой тренд ( $R^2 = 0.69$ ), выявляя тем самым частичную связь REE с ультраустойчивыми аллотигенными минералами. На этой же диаграмме точки составов тонких фракций ( $< 0.25$  мм) коричневых и икранных руд, наиболее богатых REE, образуют собственный пологий тренд ( $R^2 = 0.31$ ). Изменение угла наклона прямых косвенным образом указывает на смену фаз-концентраторов REE и Y. Их поиск и идентификация были выполнены с использованием метода СЭМ; ими оказались аутигенные фазы рабдофанового типа.

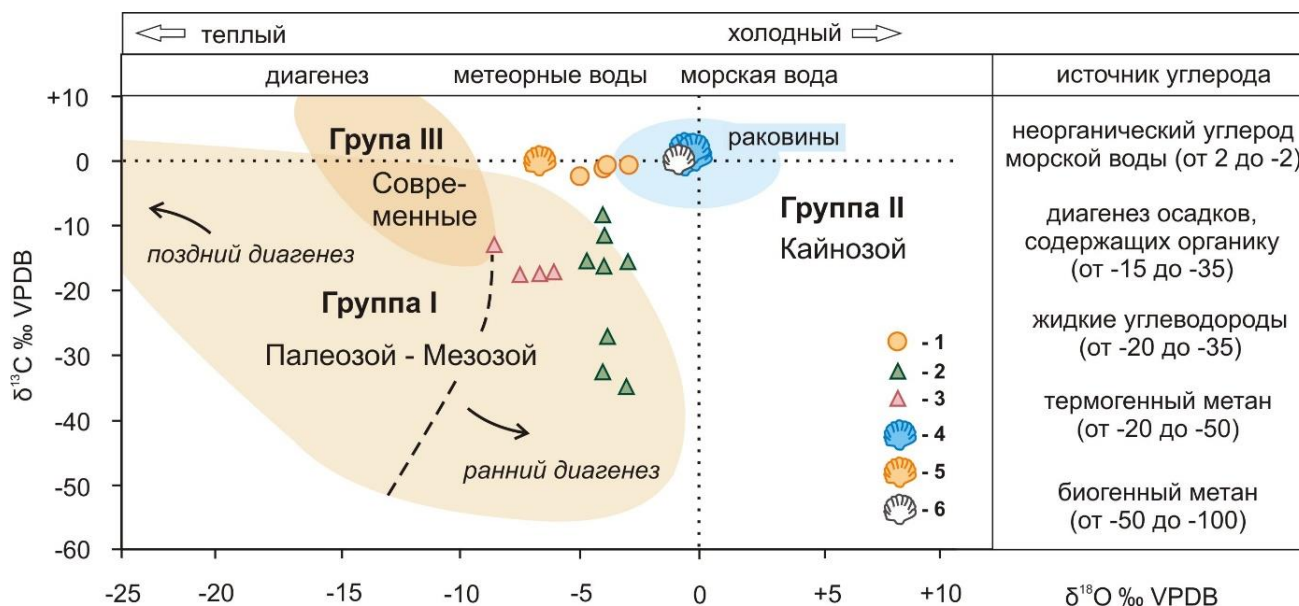




**Рис. 12.** Обобщенная схема, иллюстрирующая механизмы формирования коричневых и икряных руд.



**Рис. 13.** Положение точек составов керченских железных руд на дискриминационных диаграммах  $Ce_N/Ce^*_N$ - $Y_N/Ho_N$  и  $Ce_N/Ce^*_N$ -Nd [Bau et al., 2014].  $Ce^*_N = \frac{1}{2}(La_N + Pr_N)$ . Подстрочный индекс «N» обозначает величину, нормализованную на постархейский австралийский глинистый сланец (PAAS) [Taylor, McLennan, 1985]. Дискриминационные диаграммы  $Ce_N/Ce^*_N$ - $Y_N/Ho_N$  и  $Ce_N/Ce^*_N$ -Nd [Bau et al., 2014] позволяют распознавать генетические типы растворов, задействованные в образовании (окси)оксидов Fe и Mn: морские воды (гидрогенный источник), поровые воды осадков (диагенетический источник), гидротермальный раствор (гидротермальный источник).



**Рис. 14.** Положение точек изотопного состава C и O карбонатов керченских железных руд на генерализованной схеме изотопной изменчивости углерода и кислорода карбонатов [Campbell, 2006]. Аутигенные карбонаты из керченских железных руд ( $N_2^1$ ): 1 – скелетные останки моллюсков семейств *Cardiidae* и *Dreissenidae* из коричневых руд; 2 – Fe-Mn карбонатные руды, содержащие редкие  $Fe^{3+}$ -(окси)гидроксидные рудные частицы; 3 – Ca-родохрозит из икряных руд (цемент и псевдоморфозы по раковинам моллюсков). Раковины моллюсков (данные [Ростовцева, Кулешов, 2016]): 4 – понтийские ( $N_1^3$ ) моллюски *Dreissena* (*Pontodreissena*) *rostriformis*, *Paradacna abichi* и *Congerina subrhomboidea* из карбонатных пород, Тамань; 5 – киммерийские ( $N_2^1$ ) моллюски *Pontalmyra crassatellata* из оолитовых железных руд, Кыз-Аульская мульда; 6 – раковины современных ( $Q_h$ ) моллюсков *Anadara* sp. из осадков побережья Керченского пролива.



**Рис. 15.** Средние относительные содержания REE, Y, Th и U в керченских железных рудах в сравнении с таковыми других типов нетрадиционных и традиционных REE руд. Концентрации REE и Y: морские оолитовые руды [Afify et al., 2018; Baioumy et al., 2017; Garnit, Bouhlef, 2017; Rahiminejad, Zand-Moghadam, 2018; Rudmin et al., 2019]; морские иловые осадки [Kato et al., 2011]; морские фосфориты [Emsbo et al., 2015]; морские диагенетические Fe-Mn конкреции [Батулин, 2009]; морские гидрогенные Fe-Mn конкреции [Chen et al., 2018; Conrad et al., 2017; Hein et al., 2016; Muñoz et al., 2013]; каолиновые коры выветривания по гранитам (ионно-адсорбционные глины) [Bao, Zhao, 2008]; монацит из карбонатов, гранитов, сиенитов и россыпей [Лазарева и др., 2015; Andreoli et al., 2014; Berger et al., 2008; Deng et al., 2017; Grammatikopoulos et al., 2013; Kravchenko, Pokrovsky, 1995; Lapin et al., 2016; Le Bas et al., 1992; Lottermoser et al., 1990; Singh, 2020]; бастнезит из карбонатов, гидротермально измененных нефелиновых сиенитов [Xu et al., 2008; Grammatikopoulos et al., 2013; Jaireth et al., 2014; Andersen et al., 2017]; лопарит из нефелиновых сиенитов [Kogarko et al., 2002]. \*Средние содержания ΣREE+Y в тонких фракциях керченских железных руд.