Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук

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»

Диссертация на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук

Научный руководитель д.г.-м.н. Сокол Эллина Владимировна

Новосибирск – 2023

| введение | 4 |
|---|--------------------|
| ГЛАВА 1. ООЛИТОВЫЕ ЖЕЛЕЗНЫЕ РУДЫ КЕРЧЕНСКОГО ПОЛУОСТРОВА: ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ | 12 |
| 1.1. История изучения керченских железорудных месторождений | 12 |
| 1.1.1. Формирование первых представлений о керченских железных рудах (вторая половина XV начало XX вв.) | <i>III –</i> 12 |
| 1.1.2. Формирование общих представлений о керченских железорудных месторождениях (перв половина XX в.) | <i>ая</i> 15 |
| 1.1.3. Модель формирования осадочных киммерийских руд керченского типа: синтез данных (вторая половина XX – начало XXI вв.) | 16 |
| 1.1.4. Перспективы дальнейшего изучения керченских руд | 17 |
| 1.2. История геологического развития территории современного Керченского полуострова в миоцене – плиоцене | ; 18 |
| 1.3. Краткая характеристика палеоген-неогеновых осадков восточной части Керченского полуострова | 24 |
| 1.4. Особенности образования и локализации киммерийских осадочных железных руд на территории Керченского полуострова | 34 |
| 1.5. Краткая характеристика железорудных месторождений Керченского полуострова на примере месторождения Камыш-Бурун | 42 |
| РЕЗЮМЕ К ГЛАВЕ 1 | 48 |
| ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ | 50 |
| РЕЗЮМЕ К ГЛАВЕ 2 | 56 |
| ГЛАВА З. ХАРАКТЕРИСТИКА РУД И ПОРОД РАЗРЕЗА «АРШИНЦЕВО» (ВОСТОЧНАЯ ОКРАИНА КАМЫШ-БУРУНСКОЙ МУЛЬДЫ) | 57 |
| 3.1. Общая литолого-минералогическая характеристика осадков | 57 |
| 3.2. Характеристика макро- и микрокомпонентного состава осадков | 68 |
| 3.2.1. Геохимические особенности пород, руд и их гранулометрических фракций | 68 |
| 3.2.2. Вклад процессов грязевого вулканизма в геохимические характеристики осадков | 77 |
| 3.3. Характеристика распределения REE и Y в породах, рудах и их гранулометрических фракциях | 79 |
| 3.4. Характеристика фаз-концентраторов REE и Y в осадках | 84 |
| 3.4.1. Фосфаты Ca-Fe ²⁺ и Fe ²⁺ | 85 |
| 3.4.2. Фосфаты REE и Y | 94 |
| ГЛАВА 4. ХАРАКТЕРИСТИКА РУД И ПОРОД РАЗРЕЗА «КАМЫШ-БУРУН», КАРЬЕР «Е» (ЗАПАДНАЯ ОКРАИНА КАМЫШ-БУРУНСКОЙ МУЛЬДЫ) | 100 |
| 4.1. Общая литолого-минералогическая характеристика осадков | 100 |
| 4.2. Характеристика макро- и микрокомпонентного состава осадков | 110 |
| 4.2.1. Геохимические особенности руд и их гранулометрических фракций | 110 |
| 4.2.2. Оценка потенциального вклада процессов грязевого вулканизма в геохимические характеристики руд Камыш-Бурунской мульды | 116 |
| 4.3. Характер распределения REE и Y в рудных осадках | 118 |
| | |

Оглавление

| 4.4. Характеристика фаз-концентраторов REE и Y | 124 |
|--|---------------------------|
| РЕЗЮМЕ К ГЛАВАМ 3 и 4 | 129 |
| ГЛАВА 5. REE+Y В КЕРЧЕНСКИХ РУДАХ: ОСОБЕННОСТИ И ОБСТАНОВКИ НАКОПЛЕНИЯ, СЫРЬЕВОЙ ПОТЕНЦИАЛ | 132 |
| 5.1. Обзор существующих представлений о механизмах аккумуляции REE и Y в мор осалках | оских 140 |
| 5.1.1. Аллотигенные минералы REE и Y в морских осадках (влекомое и взвешенное вещи стока) | ество речного 140 |
| 5.1.2. Растворенный речной сток: фракционирование REE и Y между твердыми фазал морскими и поровыми водами | ми осадка, 141 |
| 5.2. Особенности накопления REE и Y керченскими Fe рудами: уровни аккумуляци нахождения REE и Y в различных типах руд и их отдельных составляющих | и и формы 150 |
| 5.2.1. Вклад индивидуальных компонентов коричневых руд в их итоговый бюджет $\sum R$ | <i>EE</i> + <i>Y</i> 150 |
| 5.2.2. Вклад индивидуальных компонентов икряных руд в их итоговый бюджет $\sum \!$ | + <i>Y</i> 157 |
| 5.2.3. Вклад индивидуальных компонентов карбонатных руд в их итоговый бюджет Σ | <i>REE</i> + <i>Y</i> 159 |
| 5.3. Реконструкция условий седиментации и диагенеза керченских руд на базе геохи данных | мических 163 |
| 5.3.1. Условия формирования и эволюции коричневых и икряных руд | 165 |
| 5.3.2. Процессы, ответственные за кристаллизацию аутигенных фосфатов LREE в ко рудах | ерченских 171 |
| 5.3.3. Условия образования карбонатов Fe и Mn в керченских рудах | 179 |
| 5.3.4. Обстановки образования фосфатов Fe^{2+} и $Ca-Fe^{2+}$ в керченских рудах | 183 |
| 5.4. Керченские осадочные железные руды как новый потенциальный тип редкозем сырья | ельного 188 |
| 5.4.1. Особенности керченских железных руд как нетрадиционного источника Nd и M | <i>REE</i> 189 |
| 5.4.2. Потенциальные технологии переработки осадочных железных руд | 194 |
| РЕЗЮМЕ К ГЛАВЕ 5 | 196 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ | 198 |
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ | 203 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ А | 219 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ Б | 224 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ В | 225 |

введение

Актуальность темы 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)). Несмотря на то, что керченские железные руды являлись объектом промышленной разработки более 100 лет, микроэлементная нагрузка руд керченского типа по существу оставалась слабо охарактеризованной. До последнего момента существовала только разрозненная информация об абсолютных содержаниях и тенденциях распределения отдельных групп произвольно выбранных элементов в различных типах рудных образований. Тогда как систематическая информация о микроэлементном составе этих руд, сосуществующих с ними осадочных пород и особенностях его изменения в связи с процессами седиментации, диагенеза и гипергенного преобразования рудного осадка отсутствовала. Эти информационные пробелы закрывает настоящее исследование. Широкий арсенал аналитических данных впервые позволил на примере конкретных объектов (двух рудных разрезов Камыш-Бурунской мульды) выполнить взаимопроверку реконструкций режимов седиментации и условий диагенеза керченских руд.

Практический интерес к особенностям накопления REE в осадочных Fe рудах обусловлен перспективами их попутного извлечения. Редкоземельные элементы и образуемые ими соединения обладают уникальными каталитическими, металлургическими, ядерными, электрическими, магнитными и люминесцентными свойствами, что определяет их высокую стратегическую значимость. В последние годы спрос на этот вид сырья существенно увеличился в связи с бурным развитием энергосберегающих технологий, альтернативной энергетики, транспортных систем и пр. В настоящее время в большинстве отраслей промышленности наиболее востребованы легкие редкоземельные элементы (LREE

- La, Ce, Pr, Nd) и Y. В быстрорастущих отраслях, таких как зеленая энергетика, прежде всего востребованы Nd, Pr (относящиеся к группе легких редкоземельных элементов от La до Nd, или LREE [Rollinson, 1993]) Gd, Eu, Er, Tb (группа средних редкоземельных элементов от Sm до Ho, или MREE) и Dy (группа тяжелых редкоземельных элементов от Er до Lu, или HREE) [Jordens et al., 2013; Wall, 2014; Balaram, 2019]. Сегодня главным производителем REE концентратов является Китай, контролирующий не менее 65 % от общего объема мирового рынка этого вида сырья. Агрессивная экспортная политика КНР в период 2005-2014 гг. привела к кризису предложения на рынке REE и десятикратному росту цен на этот вид сырья, что вынудило страны-потребители REE искать собственные его источники [Wall, 2014]. Традиционные REE руды магматического генезиса обогащены Ce, La, а также Th и U. В связи с «проблемой баланса» и обеспечением радиационной безопасности современная стратегия добычи REE ориентирована на разработку руд с максимальными содержаниями наиболее востребованных индустрией (или «критических») элементов, это Nd, Pr, а также средние (MREE) и тяжелые (HREE) редкоземельные элементы. С этих позиций наиболее перспективны бокситы, фосфориты и глубоководные морские илы, где преобладают сорбированные формы REE [Kato et al., 2011; Chakhmouradian, Wall, 2012; Emsbo et al., 2015]. В последние годы в качестве нетрадиционного REE сырья стали рассматривать и оолитовые Fe руды [Rudmin et al., 2020а,б; Sokol et al., 2020; Некипелова и др., 2021; 2022]. Однако острый дефицит информации о формах нахождения и особенностях распределения в них REE и Y существовал вплоть до последнего момента. Исследования [Rudmin et al., 20206; Sokol et al., 2020; Некипелова и др., 2021], а работа диссертационная по существу открывают также данная этап систематического изучения форм нахождения редкоземельных элементов в оолитовых железных рудах. Изложенные выше аргументы сообща определяют актуальность исследования геохимии и минералогии редкоземельных элементов в керченских железных рудах.

Объектами исследования в рамках данной кандидатской диссертации являются породы Камыш-Бурунской мульды – типичной рудоносной структуры Керченского полуострова. Два опробованных разреза («Аршинцево» и карьер «Е») дали возможность практически целиком характеризовать среднекиммерийский (N_2^{1}) рудный интервал. Были изучены как валовые пробы Fe(Mn)-(окси)гидроксидных (коричневых и икряных) и карбонатных руд, базального рудного горизонта и понтийского (N_1^{3}) известняка, так и отдельные их компоненты.

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 исследований, проведенных лично автором (при содействии сотрудников лаборатории лаб. 440 ИГМ СО РАН) в период с 2019 по 2022 гг., включая получение, обработку, систематизацию и интерпретацию всего массива аналитических данных. Исследования керченских железных руд осуществлены на материале представительной коллекции пород Камыш-Бурунской мульды, отобранных в 2017 и 2020 гг. В полевых работах 2020 г. автор приняла участие лично. Были послойно опробованы разрез «Аршинцево», вскрытый в береговом обрыве Керченского пролива, и северный борт карьера «Е». Всего отобрано 140 образцов коричневых, икряных и карбонатных руд, базального рудного горизонта и понтийского известняка (N1³), фаунистических останков, а также псевдоморфоз Mn карбонатов по ископаемой фауне и фосфатов Fe²⁺ и Ca-Fe²⁺. Часть образцов типоморфных для керченских руд фосфатов (вивианита и была любезно предоставлена Минералогическим анапаита) музеем ИМ. А.Е. Ферсмана, г. Москва. Восемь проб слабосцементированных коричневых и икряных руд были разделены на 9 размерных фракций без предварительной механической обработки.

Все образцы были исследованы лично автором по единой схеме с базе использованием комплекса аналитических методов на лабораторий Аналитического Центра ЦКП Многоэлементных и изотопных исследований СО РАН (ИГМ СО РАН, г. Новосибирск) и Южно-Уральского Федерального Научного Центра Минералогии и Геоэкологии УрО РАН (ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН, г. Миасс). Автором работы был осуществлен полный цикл пробоподготовки и освоены методики исследования фазового, химического, микроэлементного и изотопного состава минерального вещества. Были использованы следующие аналитические методы исследования – сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), локальный рентгеноспектральный микроанализ (РСМА), количественный рентгенофазовый анализ, рентгенофлуоресцентный анализ (PΦA), массспектрометрия с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) и лазерным пробоотбором (ЛА-МС-ИСП). При помощи СЭМ получена обширная база фотографий (~2000 штук), иллюстрирующих особенности онтогенеза рудных частиц (оолитов и псевдооолитов) и отдельных минералов, слагающих железные руды Камыш-Бурунской мульды.

Терминологические замечания. Использованный в данной работе термин *оолиты* характеризует минеральные агрегаты овальной или эллипсоидной формы, обладающие концентрической зональностью/слоистостью и сопоставимой мощностью отдельных ритмов (концентров). *Псевдооолиты* монолитны, лишены зональности, имеют как угловатую, так и окатанную форму и представляют собой фрагменты перемытых и переотложенных руд. Детали типизации этих частиц применительно к рудам Камыш-Бурунской мульды изложены в работах [Шнюков, 1965; Шнюков, Орловский, 2008].

Научная новизна. На материале разрезов Камыш-Бурунской мульды впервые дана систематическая геохимическая характеристика трех типов осадочных железных руд керченского типа (карбонатных, коричневых и икряных) и их отдельных компонентов (размерных фракций руд, рудных частиц и цементов, индивидуальных минералов).

особенности Определены характерные распределения макро-И микроэлементов, включая REE и Y, в керченских рудах и их индивидуальных компонентах. Установлен вклад каждого компонента рудного осадка в общий REE+Y бюджет керченских руд. Доказано, что ведущую роль в процессах REE И Y керченскими рудами играют сорбция REE аккумуляции (преимущественно MREE) на Fe-(окси)гидроксидах, а также обильная аутигенная минерализация LREE фосфатов (рабдофаноподобных фаз).

Выявлены особенности локализации, морфологии и химического состава аутигенных фаз рудного осадка: гидратированных фосфатов LREE, карбонатов Fe и Mn, фосфатов Fe²⁺ (вивианит) и Ca-Fe²⁺ (анапаит). Впервые в мировой практике (i) установлен факт массового развития ранне диагенетической минерализации рабдофаноподобных фаз в морских оолитовых железных рудах и (ii) определен микроэлементный состав вивианита и анапаита с использованием метода ЛА-ИСП-МС. Впервые для керченских железных руд определен микроэлементный и изотопный состав С и О карбонатов. Выявлены устойчивые сочетания генетическиинформативных вещественных характеристик отдельных составляющих руд (особенности накопления макро- и микрокомпонентов (геохимические метки), аномалии в нормализованных на постархейский глинистый сланец (PAAS) [Taylor, McLennan, 1985] спектрах распределения REE+Y, изотопные характеристики С и О карбонатов), пригодные для реконструкции седиментационных обстановок и условий диагенеза рудного осадка. Массив полученных аналитических данных позволил реконструировать механизмы формирования всех аутигенных карбонатов и фосфатов, обнаруженных в керченских рудах.

Выполнен сравнительный анализ геохимических особенностей и REE потенциала оолитовых керченских Fe руд, руд фанерозойских месторожденийаналогов и иных осадочных руд различного генезиса. Установлен факт значимого обогащения керченских железных руд Nd и MREE. Показано, что такие особенности накопления REE керченскими рудами характеризует их как перспективный тип нетрадиционного редкоземельного сырья.

Практическая значимость работы. Анализ особенностей распределения и REE+Y форм нахождения В керченских железных рудах позволяет квалифицировать их как перспективный тип нетрадиционного REE сырья. Выявление геохимических особенностей аккумуляции макро- и микроэлементов (в том числе REE и Y) различными типами руд и их отдельными компонентами, позволило реконструировать механизмы их формирования и, тем самым, расширить представления о геохимии диагенетических процессов, происходящих в морских железистых осадках. Результаты работы несомненно будут полезны при реконструкции истории И параметров седиментогенеза И дальнейших диагенетических и гипергенных преобразований как современных и древних Fe-Мп осадков.

Основные защищаемые положения

1. В керченских железных рудах вивианит и анапаит возникли на разных этапах преобразования рудного осадка. Вивианит (Fe₃(PO₄)₂ · 8H₂O) неоднократно кристаллизовался на раннедиагенетической стадии созревания осадка; источником железа были восстановленные поровые воды, а фосфора – продукты биодеградации белковых тел моллюсков. Кристаллизация анапаита (Ca₂Fe(PO₄)₂ · 4H₂O) связана с эпизодом повторного погружения уже консолидированной рудной толщи ниже уровня моря, что доказывает наличие геохимических меток морской воды в его (REE+Y)_N спектре. Оба минерала бедны Σ REE (0.6-30 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 $\sum REE = 300-570$ ppm, а икряные – 410-700 ppm. В тонких (<0.25 мм) фракциях этих руд количество $\sum REE$ возрастает на порядок (1100-3000 ppm), преимущественно за счет накопления MREE и LREE. Главными концентраторами LREE являются аутигенные рабдофаноподобные фазы (LREE(PO₄) · nH₂O).

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.

Апробация работы. 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 7 российских и международных конференциях: ХІХ Международное совещание по кристаллохимии, рентгенографии и спектроскопии минералов (Апатиты, 2019), XXVI Молодежная научная школа «Металлогения древних и современных океанов» (Миасс, 2020; 2023), VI Международная конференция «Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека» (Томск, 2021), X Российская молодежная научно-практическая Школа "Новое в познании процессов рудообразования" (Москва, 2021), XIII Съезд Российского минералогического общества (Санкт-Петербург, 2021), X международная Сибирская конференция молодых ученых по наукам о Земле (Новосибирск, 2022).

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.

Благодарность. Работа выполнена в Институте геологии и минералогии им. В.С. Соболева в лаборатории метаморфизма и метасоматоза (№440) под руководством д.г.-м.н. Сокол Эллины Владимировны. Я выражаю искреннюю благодарность и глубокую признательность своей научной руководительнице за многолетнее плодотворное сотрудничество и активное участие в становлении меня как специалиста. Значительную консультационную помощь и поддержку оказали

мои коллеги Кох С.Н., Девятиярова А.С. и Козьменко О.А. Благодарю сотрудников аналитического центра ИГМ СО РАН (Хлестова М.В., к.г.-м.н. Нигматулину Е.Н., к.т.н. Карманову Н.С., Торяника А.Н., к.х.н. Пыряева А.Н., а также к.г.-м.н. Изох О.П.) и сотрудников аналитического центра ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН (к.г.-м.н. Хворова П.В., к.г.-м.н. Филиппову К.А. и к.г.-м.н. Артемьева Д.А.) за их большой вклад в получение аналитических данных. Отдельно хочу поблагодарить д.г.-м.н. Калинина Ю.А., д.г.-м.н. Летникову Е.Ф., д.г.-м.н. Смирнова С.З., к.г.-м.н. Лазареву Е.В., д.г.-м.н. Страховенко В.Д. (ИГМ СО РАН), д.г.-м.н. Белогуб Е.В. (ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН), а также д.г.-м.н. Брусницына А.И. (Санкт-Петербургский государственный университет) и д.г.-м.н. Викентьева И.В. (ИГЕМ РАН) за ценные советы и критическое обсуждение материалов диссертации. Данная работа выполнена при финансовой поддержке грантов РНФ (17-17-01056 и 17-17-01056П).

ГЛАВА 1. ООЛИТОВЫЕ ЖЕЛЕЗНЫЕ РУДЫ КЕРЧЕНСКОГО ПОЛУОСТРОВА: ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Азово-Черноморская провинция киммерийских (N₂¹) осадочных железных руд включает обширные рудоносные районы, расположенные на территории России, Украины и Грузии (рисунок 1.1). Седиментационная обстановка на (N_2^1) территории современного Северного Причерноморья В киммерии способствовала миграции и масштабной концентрации железа [Шнюков, 1965]. На Керченском полуострове в толщах лагунных осадков среднекиммерийского промышленных месторождений возраста локализована серия осадочных оолитовых железных руд. Наиболее крупные из них – Камыш-Бурунское, Эльтиген-Ортельское и Яныш-Такильское (Кыз-Аульское) – отрабатывались карьерами в течение XX в. Детальное изучение руд указанных месторождений дало огромный фактический материал, позволивший установить факторы, контролировавшие их образование и аккумуляцию. В первой главе кратко представлений об рассмотрены: (i) эволюция условиях И обстановках формирования киммерийских осадочных железных руд, (ii) современные представления о факторах, определивших образование рудных аккумуляций, а (iii) краткая характеристика железорудных месторождений также дана Керченского полуострова на примере Камыш-Бурунского месторождения.

1.1. История изучения керченских железорудных месторождений

1.1.1. Формирование первых представлений о керченских железных рудах (вторая половина XVIII – начало XX вв.)

История освоения осадочных железных руд Керченского полуострова для



Рисунок 1.1. Схема распространения пород Азово-Черноморской киммерийской (N₂¹) железорудной провинции. (а) Схема распространения киммерийских рудоносных осадков в пределах Азово-Черноморской провинции по [Шнюков, 1965]. (б) Локализация железорудных мульд (брахисинклиналей) и вдавленных синклиналей (компенсационных депрессий) на Керченском полуострове по [Chukanov, 2005]. 1 – киммерийские осадки, 2 – киммерийские осадки, 3 – рудоносные мульды; 4 – рудоносные вдавленные синклинали.

производства железа и минеральных красителей началась в античности. Начало изучения геологических особенностей железорудных месторождений Керченско-Таманского региона было положено в конце XVIII в. К. Габлициль (1785) и П.С. Паллас (1795) дали первые описания облика местных железных руд. Расположение Керченско-Таманского региона на перекрестке торговых и миграционных путей из Европы на Кавказ и в Малую Азию поддерживало интерес к этим месторождениям и способствовало проведению их систематических исследований в течение всего XIX века [Науменко, 1979].

В первой-второй трети XIX века (1828-1865 гг.) Н.И. Воскобойников и А.В. Гурьев впервые охарактеризовали руды наиболее доступных месторождений и оценили перспективы их промышленного использования [Шнюков, 1965]. В 1873 году В.Г. Абих публикует монографию, где впервые характеризует геологическое строение Керченского и Таманского полуостровов [Абих, 1873]. Позднее Н.И. Андрусовым были выполнены детальные стратиграфические описания фаунистически охарактеризованных разрезов, рассмотрены некоторые вопросы тектоники полуостровов, что в совокупности позволило определить возраст рудных горизонтов как киммерийский [Андрусов, 1884; 1888; 1907-1908].

К первому десятилетию ХХ века появляется понимание того, что минерал – геологический документ, прочтение которого позволяет реконструировать условия и процессы, приведшие к образованию горных пород и месторождений полезных ископаемых. К этому времени относится ряд работ, характеризующих отдельные минералы месторождений Керчи И Тамани. Широкое распространение киммерийских отложений на территории Кубанской низменности, Приазовья и Грузии было установлено к началу XX века Н.И. Каракашем (1890) и Г.П. Михайловским (1902-1905 гг.) [Шнюков, 1965; Семененко, 1987]. Это стало основанием для выделения самостоятельной Азово-Черноморской киммерийской железорудной провинции.

1.1.2. Формирование общих представлений о керченских железорудных месторождениях (первая половина XX в.)

Впервые вопросы генезиса киммерийских железных руд, а именно формы транспорта железа в бассейн седиментации, причины его осаждения и накопления, были поставлены и рассмотрены С.П. Поповым [Попов, 1910]. Позднее он публикует серию работ, обобщающих и систематизирующих данные по минералогии и химии железных руд Керченского и Таманского полуостровов [Попов, 1938, 1955]. В 1926-1934 гг. геологическим комитетом выполнены первые разведочные работы на местных железорудных месторождениях. Они включали исследования минерального и химического состава руд, оценку содержаний в них вредных и полезных примесей, разработку технологий их обогащения и подсчет запасов [Константов и др., 1934].

Развитие представлений о процессах киммерийского рудообразования связано с теорией окислительно-восстановительных зон, разработанной в трудах М.И. Кантора [Кантор, 1937]. Изначально киммерийская рудная пачка рассматривалась как однородная. М.И. Кантор был первым, кто доказал совмещение в составе рудных толщ первичных (так называемых табачных) руд и продуктов их окисления и выветривания – вторичных (коричневых) руд. Основным критерием типизации руд он выбрал минеральный состав, а именно, - наличие шамозита (ферросапонита, согласно [Chukanov et al., 2003]) в составе табачных руд и его отсутствие в коричневых рудах. Эти взгляды позднее получили развитие в Н.Н. Карлова (1938),связывавшего изменения редокс-условий трудах В временем седиментации и глубиной бассейна. киммерийском море co М.В. Малаховский уточнил представления М.И. Кантора о развитии вторичных (эпигенетических) процессов и связал образование части коричневых руд с гипергенезом на суше, а именно - с мощностью зоны окисления, которую определял уровень грунтовых вод в этих условиях. Он же впервые охарактеризовал процессы изменения карбонатных железных руд [Малаховский, 1956].

1.1.3. Модель формирования осадочных киммерийских руд керченского типа: синтез данных (вторая половина XX – начало XXI вв.)

В соответствии с общепринятыми к 60 г. XX века представлениями Н.М. Страхова [Страхов, 1960; 1963] о факторах, контролирующих осадочное рудообразование, – гидродинамический бассейна режим седиментации, палеогеография региона, процессы диагенеза и проч., – исследователи керченских руд все большее значение стали придавать особенностям режимов седиментации. Наличие В рудных переотложенных оолитов пачках отмечалось еще М.И. Кантором [Кантор, 1937] и М.В. Малаховским [Малаховский, 1956]. Они первыми высказали предположение о происхождении отдельных разновидностей руд (в частности, икряных) в результате перемыва образованных ранее рудных Наиболее полно и последовательно значение палеогеографии и пластов. гидродинамического режима, как факторов, контролировавших локализацию и особенности строения рудной залежи, а также кондиции руд было рассмотрено в серии работ Е.Ф. Шнюкова и П.И. Науменко [Шнюков, Науменко, 1961; Шнюков, 1965]. Они доказали, что особенности вещественного состава киммерийских рудных пачек определили не только первичные осадочно-диагенетические процессы, но и последующие вторичные (эпигенетические) изменения рудного осадка и толщи в целом. По результатам детального изучения зональности рудных залежей Е.Ф. Шнюков [Шнюков, 1965, Шнюков и др., 1971] выделил на Керченском полуострове два типа киммерийских месторождений. Первые локализуются В брахисинклиналях (мульдах). Образование вторых, так называемых «вдавленных синклиналей», связано с деятельностью подводных грязевых вулканов.

В период 1950-1990 лет исследователи сосредоточили основное внимание на реконструкции факторов, определивших режимы седиментации в киммерийском бассейне. К наиболее важным из них были отнесены гидродинамический режим и палеогеографические условия в регионе [Шнюков, 1965; Науменко, 1977;

Андреева, 1984; Яхонтова и др., 1985; Лебедев и др., 1991; Голубовская, 1997; 1999]. Е.В. Голубовская [2001], проанализировавшая тенденции распределения ряда микроэлементов (Ti, V, Ga, As, Y, Nb и др.) в рудных и безрудных горизонтах керченских месторождений, выявила фациально-генетический контроль их накопления и реконструировала, как минимум, два источника поступления железа в водоем – коры выветривания и саванные почвы. В.Н. Холодовым с соавторами [Холодов И др., 2014] были обоснованы тезисы о многостадийности рудообразующего процесса и участии в нем, в качестве источников Fe, материала докембрийских железистых метаморфических И магматических пород Украинского щита, по которым неоднократно развивались латеритные коры выветривания, а также красноцветных почв. Эти же авторы указали на важную роль прибрежных болот в аккумуляции железа на периферии киммерийского палеоводоема.

1.1.4. Перспективы дальнейшего изучения керченских руд

Огромный массив фактических данных, накопленных за 120-летнюю историю изучения и разработки железных руд Керченского полуострова, позволил к настоящему моменту типизировать эти руды и установить факторы, контролировавшие их образование и аккумуляцию [Малаховский, 1956; Юрк и др., 1960; Шнюков, 1965; Голубовская, 1997; 1999; 2001; Холодов и др., 2014]. Новые подходы к реконструкции режимов седиментации основаны на детальном геохимическом опробовании и анализе особенностей поведения/распределения микроэлементов в осадке (в том числе редких и рассеянных). Применение этих подходов стало возможным благодаря (i) широкому внедрению техник массспектрометрического анализа в геологическую практику, (ii) повсеместной компьютеризации науки и соответствующим возможностям машинной обработки, систематизации и хранения полученных массивов данных.

История формирования керченских руд включает многочисленные повторные эпизоды окисления, перемыва и переотложения рудного материала (см. раздел 1.5) [Малаховский, 1956; Юрк и др., 1960; Шнюков, 1965; Голубовская, 1997; 1999; 2001; Холодов и др., 2014]. Вследствие этого, реконструкции режимов седиментации керченских руд, основанные на фракционировании редоксчувствительных элементов, попросту неэффективны, ЧТО подтвердил корреляционный анализ большого массива данных [Голубовская, 2001]. Нами был выполнен анализ применимости подходов, базирующихся на анализе трендов фракционирования REE+Y между жидкостью (морская вода, поровые воды) и твердыми фазами морских осадков с преобладанием Fe(Mn)-(окси)гидроксидов [Дубинин, 2004; Bau et al., 2014; Chen et al., 2015; Yang et al., 2017]. Указанные подходы основаны на изучении REE+Y характеристик осадка в целом и отдельных его компонентов – рудных частиц (оолитов и псевдооолитов), цемента, фракций разной размерности и отдельных минералов. Как будет показано в главе 5, эти подходы оказались весьма эффективными при реконструкции обстановок седиментации керченских руд. Практический же интерес к изучению REE+Y в составе осадочных Fe руд связан с перспективами их попутного извлечения. REE и У и их соединения обладают рядом уникальных свойств (каталитических, металлургических, электрических, магнитных и люминесцентных), что определяет их широкое использование в современных технологиях [Chakhmouradian, Wall, 2012; Jha, 2014; Wall, 2014; Voncken, 2016]. В настоящее время появляется все больше данных о том, что ряд оолитовых Fe месторождений, в том числе и месторождения Керченского полуострова, аккумулируют REE (рисунок 1.2).

1.2. История геологического развития территории современного Керченского полуострова в миоцене – плиоцене

Азово-Черноморская (N₂¹) железорудная провинция, включающая месторождения Керченского полуострова, расположена между складчато-



Рисунок 1.2. Содержания ∑REE в железных рудах Камыш-Бурунского месторождения (Керченский полуостров) в сравнении с таковым фанерозойских-месторождений аналогов Египта [Salama et al., 2012; Baioumy et al., 2014, 2017; Afify et al., 2018], Туниса [Garnit, Bouhlel, 2017], Ирана [Rahiminejad, Zand-Moghadam, 2018], Франции [Gloaguen et al., 2007], Канады [Kafle, 2011] и России [Новоселов и др., 2018; Rudmin et al., 2019].

надвиговой областью Горного Крыма и западным сегментом горно-складчатого сооружения Большого Кавказа. Район Крымско-Кавказского сочленения является одним из элементов Альпийского складчатого пояса, тектонически активного на протяжении всего неогена. Развитие геологических структур Керченского полуострова в кайнозое неразрывно связано с закрытием палеоокеана Тетис вследствие развития коллизии Африканской и Аравийской плит с Евразийской континентальной массой [Zonenshain, Le Pichon, 1986; Philip et al., 1989; Демина и др., 2007]. Это событие наряду с поднятием сооружений Альпийского складчатого пояса и привело к формированию новых глубоководных бассейнов на южной (Средиземноморский бассейн) и северной (Паратетис) континентальных окраинах Тетиса. Образовавшийся в начале олигоцена (~30 млн лет назад) Паратетис уже к концу палеогена (~23 млн лет) был преобразован в систему окраинных морей. На рубеже олигоцена-миоцена флишевые бассейны Карпат и Кавказа закрылись, образовав два крупных внутриконтинентальных водоема: Альпийско-Карпатский (Западный Паратетис) и Эвксино-Каспийский (Восточный Паратетис). На протяжении миоцена (23 – 6 млн лет) характер связи этих водоемов между собой и Мировым океаном менялся неоднократно. В конце позднего миоцена – начале раннего плиоцена (6 – 5.2 млн лет) Западный Паратетис прекратил свое существование, тогда как Каспийский и Эвксинский бассейны соединялись через Кумо-Манычскую впадину вплоть _ плейстоцена. до конца плиоцена Непостоянный во времени и пространстве характер связи бассейнов Паратетиса, обусловленный тектоническими движениями, развитием морских трансгрессий и регрессий (эвстатических и региональных) и глобальными изменениями климата, определял и смену режимов седиментации (см. раздел 1.3) [Невесская и др., 1986; Семененко, 1987; Лимонов, 1992; Ророv et al., 2004; 2019; Попов и др., 2010; Ростовцева, 2012].

Основной структурный план современного Северного Причерноморья – центральной части северного борта Эвксинского водоема – сложился в раннем олигоцене. Тогда эта территория представляла собой обширный мелководный

шельф Скифской плиты, осложненный широтным Индоло-Кубанским прогибом, протягивающимся вдоль фронта альпийских горно-складчатых сооружений (рисунок 1.3). Поскольку объектами настоящего исследования являются железные руды Камыш-Бурунской мульды, расположенной на Керченском полуострове, более подробно рассмотрим геологическое строение этой области.

По геологическому строению и характеру рельефа Керченский полуостров разделен Парпачским разломом на две основные структурные зоны: юго-западную и северо-восточную, относящиеся к погруженной восточной части Крымского поднятия и южному борту Индоло-Кубанского прогиба, соответственно 1989]. Юго-западная Плахотный И др., зона, которая характеризуется слаборасчлененным волнисто-холмистым рельефом и преимущественно сложена мощной серией глинистых осадков (майкопская серия, $P_3 + N_1^{-1}mk$), образующих северо-восточного простирания. Эти складки формируют складки ряд антиклинальных 30Н. Северо-восточная зона является холмисто-грядовой равниной с котловинами, окруженными скалистыми гребнями. Эти гребни сложены устойчивыми к эрозии биогермными известняками (мэотический региоярус, $N_1^{3}mt$) и соответствуют многочисленным антиклиналям, которые образуют кулисообразные зоны преимущественно субширотного простирания. Низменные участки равнины соответствуют синклиналям (мульдам). В этой структурной зоне складки заполнены морскими терригенно-карбонатными осадками преимущественно средне- и верхнемиоценового возраста (рисунок 1.4), относящиеся к тарханскому $(N_1^2 tr)$, чокракскому $(N_1^2 ch)$, караганскому $(N_1^2 kr)$, конкскому (N_1^{2kn}) , сарматскому $(N_1^{2-3}sr)$ региоярусам (см. раздел 1.3).

Образование указанных структур связывают с коллизионным поддвигом Черноморского блока под Крымское горное сооружение в позднем миоцене (N₁³, мэотическое время – 7.6 млн лет). Наиболее значительные дислокации претерпели осадки восточной части Крымского поднятия (Юго-западная зона), что привело к их смятию в линейные складки северо-восточного простирания. В дальнейшем горизонтальное сжатие и локальное движение осадков южного сегмента Индоло-



Рисунок 1.3. Тектоническая схема района северо-восточной части Черного моря и Керченского и Таманского полуостровов [Афанасенков и др., 2007]. 1 – региональные складчатые структуры, 2 – главные постэоценовые надвиги, 3 – контуры осадочных бассейнов.



Рисунок 1.4. Геологическая карта восточной части Керченского полуострова (составила Л.Л. Михалевская, 1973). Олигоцен – ранний миоцен: 1 = глинистые сланцы, майкопская серия $(\mathbf{P}_3 + \mathbf{N}_1^{-1}mk)$. Средний-поздний миоцен: 2 = мергелистые глины и органогенные известняки, чокракский региоярус $(N_1^2 ch)$; 3 = песчаные глины, мергели и известняки-ракушечники, караганский региоярус $(N_1^2 kr)$; 4 = глины с примесью песчано-алевритового материала, мергели и песчаники, конкский региоярус $(N_1^2 kn)$; 5 = известковые глины с тонкими пропластами, мергелей, алевролитов и песчаников, сарматский региоярус $(N_1^{2-3}sr)$; 6 = рифогенные известняки, мэотический региоярус ($N_1^3 mt$). Плиоцен: 7 = известняки-ракушняки и мергелистые глины, понтийский региоярус (N_1^3 - $N_2^1 pn$); 8 – ожелезненные известняки, песчаники и глины, оолитовые железные руды, киммерийский региоярус ($N_2^{1}cm$). Плиоцен-плейстоцен: 9 = песчанистые глины с прослоями алевролитов, куяльницкий региоярус $(N_2^{3-}Q_1^{-1}kl)$. Четвертичная система (нерасчлененная): 10 = пески морских террас и кос (Q). 11 = контуры железорудных месторождений: I = Кыз-Аульское, II = Эльтиген-Ортельское, III = Камыш-Бурунское, IV = Катерлезское, V = Баксинское, VI = Оссовинское, VII = Кезенское, VIII = Новоселовское. 12 = опробованные разрезы киммерийских оолитовых железных руд. Облик опробованных рудных разрезов показан на рисунках 3.1, 4.1.

Кубанского прогиба вдоль Парпачского разлома привели к образованию в северной и восточной частях Керченского полуострова эшелона крупных широтных складок [Афанасенков и др., 2007; Белецкий, Белокрыс, 2013; Popov et al., 2019]. В это же время на крыльях многих антиклиналей – локальных подводных поднятиях – появились устойчивые к эрозии биогермные постройки [Ростовцева, 2012]. В итоге, на северном шельфе мелководного Эвксинского водоема в раннем плиоцене (N_2^1 , киммерийское время – 5.2-3.6 млн лет) на месте современного Керченского полуострова возник и стал развиваться архипелаг. Согласно палеогеографическим реконструкциям, участки суши ПО преимуществу представляли собой антиклинальные структуры, в ядрах которых располагались легко размываемые глинистые осадки олигоцена – миоцена [Шнюков, Науменко, 1961; Шнюков, 1965; Popov et al., 2019]. Для островной суши была характерна изрезанность береговой Ee задал сложный рельеф дна бассейна, обусловленный линии. его многочисленными перестройками и соответствующими изменениями режима осадконакопления в олигоцене-плиоцене (см. раздел 1.3). При этом крылья многих антиклиналей оказались обрамлены позднемиоценовыми биогермными которые оконтуривают современного известняками, понижения рельефа [Малаховский, 1956; Шнюков, 1965; Холодов и др., 2014]. Мелководные лагуны и лиманы соответствовали синклиналям; именно эти структуры сыграли роль ловушек, где аккумулировались Fe осадки [Малаховский, 1956; Шнюков, 1965; Холодов и др., 2014].

Основными и постоянно действующими поставщиками терригенного материала в акваторию Эвксинского водоема были южные районы Восточно-Европейской платформы. Снос материала с Кавказской и Крымской суши имел меньшее значение, поскольку основной этап роста этих орогенов пришелся на поздний плиоцен [Mosar et al., 2010]. Расчлененность дна и направления течений в Эвксинском водоеме обусловили неравномерное распределение и дифференциацию терригенного материала [Шнюков, 1965]. Главным источником Fe, поступавшего в мульды Керченского полуострова, считают перемещенный

реками материал латеритных кор выветривания, развитых по докембрийским метаморфическим (Fe кварциты) и магматическим (базиты, гипербазиты и щелочные граниты) породам Украинского щита. В результате совокупного действия перечисленных выше факторов в отдельных заливах (мульдах) Керченского полуострова в раннеплиоценовых осадках железо оказалось главным петрогенным компонентом [Юрк и др., 1960; Шнюков, 1965; Голубовская, 2001; Холодов и др., 2014]. Особенности режимов осадконакопления, приведшие к образованию железных руд Керченского полуострова, рассмотрены в разделе 1.4.

1.3. Краткая характеристика палеоген-неогеновых осадков восточной части Керченского полуострова

До последнего времени корреляция кайнозойских осадков Паратетиса и из-за Средиземноморья оставалась проблематичной эндемичности биоты бассейнов Паратетиса и отсутствия в ее составе основных ортостратиграфических Тем менее, стратиграфические групп. не шкалы, построенные ДЛЯ Средиземноморья, Восточного и Западного Паратетиса, позволяют детально расчленить и сопоставить разрезы внутри конкретного бассейна. В настоящее время комплекс новых данных фитопланктонных, палеомагнитных и изотопных исследований позволил соотнести многие региональные возрастные интервалы с международной стратиграфической шкалой (рисунок 1.5) [Невесская и др., 2003; Семененко и др., 2009; Сливинская, Третяк, 2010; Ростовцева, Кулешов, 2016; Попов и др., 2018]. В данной работе используются общепринятые термины региоярусной шкалы, разработанной для Эвксинского водоема Восточного Паратетиса [Семененко, 1987; Попов и др., 2018]. Палеогеографические условия и обстановки седиментации Восточного Паратетиса (Эвксинского водоема) в течение олигоцена – неогена даны по [Геология СССР..., 1969; Семененко, 1987; Невесская и др., 1986; Лимонов, 1992; Popov et al., 2004; 2019; Попов и др., 2009; 2010; Ростовцева, 2012; Ростовцева, Кулешов, 2016; Рыбкина, 2015].

| зремя, млн лет | система | отдел | ярусы Средиземно- морья | ярусы Центрального Паратеиса | ярусы Восточного Паратеиса Дакийский Эвксинский Каспийский бассейн бассейн бассейн | | | | | |
|----------------|--------------------|-----------|-------------------------------|---|--|----------------|--|--|--------|-----|
| | Оп | 4 | ионий | | | | | | | |
| - | ве | eH eH | калабрий | | | | гурий | апшерон 1.9 | | |
| _ | Чет | Пеў | 2.7 гелазий | | | | | | | |
| - | | 1 | 2 58 ПЬЯЧЕНЦИЙ | | | - ' | куяльник 3.6 | акчагыл 3 б | | |
| _ | | ен С | 2.00 | | румыни | 1Й | | <u> </u> | | |
| 5 — | | 는 고 | занклий 5.33 | | дакий | L | киммерии 5.2 | балахан | | |
| _ | | | | понт | понт | | босфор 5.4 | бабаджан оссий 6.1 | | |
| _ | | | мессин 7.25 | | мэоти | c — | верх | сний 6.8 | | |
| | | верхний | тортон 11.60 | паннон | сармат | веµ | ниж рхний (херсоний ——————— средний (бесса, | нии 7.6 ⁽⁾ _не древнее 8.9 рабий) | | |
| - | ая | | | сармат s.s. | | них | — — — — — — — — — — — — — — — — — — — | 12.65 | | |
| - | - ^B | 1eH uŭ | серравалий 13.82 | | | | конк | a 13.4 | | |
| - 15 — | - Ieole 15 - 15 | | ланглий | бадений — | | тар | караг чокра охан | ан 13.8-13.9 ак 14.8 14.9 | | |
| - | | _ | 15.97 | карпатий – – – – – – – – – – – – – – – – – – – | | | коцах | ур | | |
| | | | | нижний | 20.38 | эггенбурги | й | | сакара | аул |
| | | | аквитан 23.03 | | | | кавка з | ый — — — — — — — — — — — — — — — — — — — | | |
| 25 | | Н | хатт | эгерий | | | калмы | кий | | |
| | овая | игоце | 28.1 | киш | цельские | | | икибурул | | |
| 30 — | зоген | ō | 5 | глины кишцелий | | соленовий полб | | полбий | | |
| - | Пале | | рюпель 33.09 | s.L. | мерий | пшехий | | хий | | |
| 35 | | нөµ | приабон | приабон | | | белогі | линий | | |

Рисунок 1.5. Стратиграфическая схема Восточного Паратетиса и ее корреляция с Центральным Паратетисом и Средиземноморьем [Попов и др., 2018]. Сплошные линии – стратиграфические границы, коррелирующие с Международной стратиграфической шкалой (МСШ); пунктирные линии – стратиграфические границы, не коррелирующие с МСШ.

Объектами настоящего исследования являются железные руды Камыш-Бурунской мульды, расположенной на Керченском полуострове. Поэтому здесь и далее будут детально охарактеризованы осадки именно этой области. Наибольшим распространением на Керченском полуострове пользуются отложения среднего и верхнего миоцена, слагающие ядра антиклиналей; в осевых частях синклиналей плиоцен-четвертичные образования (рисунок 1.4). Олигоцензалегают нижнемиоценовые отложения (майкопская региональная серия) частично прослеживаются на поверхности, лучше всего обнажаясь на азовском побережье Таманского полуострова, а также в северном и юго-западном районах Керченского полуострова. Описание осадков Керченского полуострова олигоценраннемиоценового возраста даны по [Геология СССР..., 1969; Балакина, Самулева, 1973], средне-позднемиоценового – по Геология СССР..., 1969; Балакина, Самулева, 1973; Ростовцева, 2012], плиоцен-плейстоценового по [Балакина, Самулева, 1973].

Олигоцен – ранний миоцен

Осадки <u>майкопской региональной серии</u> ($P_3+N_1^{1}mk$) покрывают значительные пространства Керченского и Таманского полуостров. Мощность серии – 2.5-4 км, породы представлены, главным образом, серыми и бурыми глинами с низким содержанием органики (≤ 0.5 мас. %) и умеренным количеством песчаной фракции. Майкопскую серию разделяют на несколько горизонтов, отличающиеся друг от друга количеством песчаной и карбонатной компоненты. Формирование этой серии связывают с изоляцией Паратетиса от вод Мирового океана, которая, наряду с умеренно теплым и влажным климатом, привела к термои галостратификации майкопского моря и развитию аноксии, продолжавшейся с разной интенсивностью вплоть до среднего миоцена (до 15.9-14.9 млн лет назад) [Геология СССР..., 1969; Лимонов, 1992; Ророv et al., 2004].

Средний-поздний миоцен

Среднемиоценовые морские отложения, перекрывающие майкопскую серию, включают местные стратиграфические горизонты (региоярусы) –

тарханский, чокракский, караганский и конкский.

<u>Тарханский горизонт</u> $(N_1^2 tr)$ общей мощностью 10 м состоит из известковых и песчаных глин со стеногалинной фауной. Осадки тархана трансгрессивно залегают на нижележащих толщах майкопа. Выделение этого горизонта на геологической карте (рисунок 1.4), ввиду его малой мощности, невозможно. На протяжении всего тарханского времени (средний миоцен, 15.9-14.9 – 14.8 млн лет) бассейн оставался морским. Формирование осадков происходило на глубинах более 150-200 м в режиме неравномерного насыщения придонных вод кислородом. Климат был субтропическим и, скорее всего, влажными. Этот период соответствует среднемиоценовому климатическому оптимуму [Ростовцева, 2012].

<u>Чокракский горизонт</u> (N_1^1ch) общей мощностью до 130 м состоит из песчаноалевритовых отложений и известняков с многочисленными фаунистическими остатками (типичны мшанковые рифогенные известняки). Отложения чокрака несогласно залегают на осадках тархана. Глины этого стратиграфического интервала накапливались на глубинах нижней сублиторали. В результате обмеления морского бассейна в конце тархана и его структурной перестройки в начале чокрака в краевых частях возникли обширные области мелководий, где преобладала карбонатная седиментация. Обломочный материал по-прежнему сносился в бассейн в основном со стороны Восточно-Европейской платформы. Чокракский климат оставался теплым и влажным и, вероятно, был близок к современному субтропическому; в конце чокракского времени начали проявляться признаки аридизации [Ростовцева, 2012].

Караганский горизонт (N₁¹⁻²kr) общей мощностью до 170 м представлен глинами с песчаными прослоями и подчиненным количеством мергелей и известняков, согласно залегающими на осадках чокракского горизонта. В караганское время (средний миоцен, 13.8-13.9 – 13.4 млн лет) сохраняется режим седиментации, установившийся в позднем чокраке. В пределах внешнего шельфа отлагались глины с ритмичными прослоями строматолитов, тогда как вблизи берега накапливались глины с прослоями ракушечников и песков. Акватория

Восточного Паратетиса большую часть этого времени была обособлена от Мирового океана. Бассейн отличался аномально высокой соленостью. Единого мнения о климате, существовавшем в караганское время, нет [Ростовцева, 2012].

<u>Конкский горизонт</u> (N_1^2kn) слагают глины с примесью песчано-алевритового материала и прослоями карбонатных пород (суммарная мощность до 200 м). Переход от караганских осадков к отложениям конкского региояруса постепенный [Ростовцева, 2012]. Образование этих осадков происходило в относительно мелководной обстановке в пределах обширной шельфовой равнины. В начале конкского времени (средний миоцен, 13.4 – 12.6 млн лет) было восстановлено сообщение Восточного Паратетиса с водами Мирового океана, в результате чего он превратился в полуморской бассейн с комплексом эвригалинной морской фауны. Согласно Ю.В. Ростовцевой [2012], в конке, возможно, уже проявились признаки прогрессирующего похолодания.

Средне-позднемиоценовые <u>сарматские осадки</u> $(N_1^{2-3}sr)$ общей мощностью до 650 м отличаются литологическим разнообразием. Они подразделяются на три подъяруса: нижний сармат $(N_1^{2-3}sr_1)$ представлен серыми известковыми глинами с тонкими пропластами доломитизированных мергелей и алевролитов; средний сармат $(N_1^{2-3}sr_2)$ подразделяется на нижний глинистый и верхний песчано-известняковый горизонты; отложения верхнего сармата $(N_1^{2-3}sr_3)$ состоят из светло-серых и зеленоватых глин с многочисленными прослоями мергелей, иногда с косослоистыми песчаными пластами. Эти осадки согласно залегают на отложениях конкского горизонта.

В сарматское время (средний-поздний миоцен, 12.6 – 7.6 мл лет) Восточный Паратетис представлял собой фактически единый полуморской Эвксино-Каспийский бассейн, соединенный широкими проливами. Осадки раннесарматского времени интерпретируются как мелководные, возникшие на шельфовой равнине. Осадки среднего сармата отлагались на глубинах примерно 50-75 м, что соответствует обстановкам впадин мелководного бассейна и окаймляющих их пологих подводных склонов. В конце среднего сармата песчаные

отложения получили более широкое распространение. Образование карбонатных осадков в это время происходило на фоне значительного расширения мелководных областей, что связывают с активизацией тектонических движений в Крыму и на Кавказе. Отложения позднего сармата формировались в условиях мелководья при возрастающем влиянии волновой деятельности. В это время бассейн значительно сократился, превратившись в практически замкнутый водоем с неустойчивым уровнем вод и частыми застойными явлениями. В течение всего сармата продолжалось общее похолодание и аридизация климата [Ростовцева, 2012; Ростовцева, Кулешов, 2016].

Мэотические осадки $(N_1^{3}mt)$ представлены глинами и рифогенными (главным образом мшанковыми) известняками общей мощностью до 80 м, согласно залегающими на отложениях сармата. В мэотическое (средний-поздний миоцен, 7.6 – 6.1 млн лет) время единый Эвксино-Каспийский полуморской бассейн сообщался со Средиземноморьем лишь эпизодически. Обстановки седиментации в мэотическом море были разнообразны, что, в свою очередь, было вызвано значительной расчлененностью дна водоема, причиной которого явилась интенсификация складчатости в конце сармата – начале мэотиса (7.6 млн лет назад). Широкое распространение органогенных построек было обусловлено: (i) повышением уровня вод в бассейне, (ii) увеличением его солености, (iii) интенсивным сносом с континента. Биогермы оконтуривали как прибрежные и отмельные участки мелководья, так и краевые части локальных подводных поднятий (крылья антиклиналей) (рисунок 1.6). Рифовые постройки этого возраста оказали затем существенное влияние на процессы осадконакопления в понтийском (N_1^3) и киммерийском (N_2^1) бассейнах. В мэотическом веке на континенте начинает формироваться современная гидрографическая сеть [Лимонов, 1992]. Климат мэотиса в целом, мало отличается от такового в сарматское время [Ростовцева, Кулешов, 2016].

В <u>понтийских осадках</u> (N₁³-N₂¹*pn*) выделяют две фации: фацию так называемых фален, сложенную ракушечниками с рыхлым глинистым цементом, и



Рисунок 1.6. Палеогеографическая карта центральной части Эвксинского бассейна (территории современных Керченского и Таманского полуостровов) в мэотическое время (7.6 – 6.1 млн лет назад) по [Popov et al., 2019]. 1 – мелководный шельф, 2 – глубоководный шельф, 3 – низменная суша, 4 – биогермные (рифовые) постройки.

фацию мергелистых глин. На Керченском полуострове широко распространены известняки-ракушняки (фация фален), залегающие с размывом на отложениях мэотиса [Семененко, Певзнер, 1979]. Общая мощность отложений региояруса составляет 30-40 м. В раннем понте (поздний миоцен, 6.1 – 5.4 млн лет) в мелководных условиях, ниже зоны действия обычных волн, на подводных равнинах осаждались глины. В начале понтийского времени Эвксинский и Каспийский бассейны соединялись через широкий Ставропольский палеопролив, а Керченско-Таманский район представлял собой мелководный шельф с богатой эндемичной фауной. В конце раннего понта произошла резкая регрессия, которая, вероятно, была синхронна с пиком мессинского кризиса [Семененко, 1987; Ростовцева, 2012; Рыбкина, 2015]. В позднем понте (поздний миоцен, 5.4 – 5.2 млн лет) на приподнятых участках дна бассейна формировались преимущественно песчано-раковинные осадки. В это время, в результате тектонической перестройки, захватившей Карпаты, Крым и Кавказ, закрылся Ставропольский пролив. Это привело к разделению Восточного Паратетиса на Эвксинский и Каспийский бассейны, развитие которых с позднего понта шло разными путями. Климат понта, в сравнении с мэотическим, становится более теплым и влажным, однако отличается неустойчивостью и циклической изменчивостью от теплого и влажного до более холодного и сухого [Ростовцева, Кулешов, 2016].

Плиоцен

Плиоценовые образования формируют в регионе верхний структурный этаж, залегая на более древних толщах с небольшим угловым несогласием. Они включают осадки понтийского и киммерийского ярусов.

<u>Киммерийские осадки</u> $(N_2^{\ 1}cm)$ в Керченско-Таманском регионе разделяют на три подъяруса. Нижний киммерий $(N_2^{\ 1}cm_1)$ сложен ожелезненными известняками, песчаниками и глинами; мощность этих горизонтов – 2-12 м. Средний киммерий $(N_2^{\ 1}cm_2)$, мощность которого составляет 3-25 м, представлен преимущественно оолитовыми железными рудами с прослоями и линзами глин. Среднекиммерийские слои трансгрессивно залегают на осадках понта. Верхний киммерий $(N_2^{1}cm_3)$ главным образом представлен песчано-алевритистыми отложениями с маломощными прослоями железных руд и песков с многочисленными раковинами моллюсков (мощность 1-55 м). Осадки верхнего киммерия, как правило, согласно залегают на среднекиммерийских.

С киммерийского времени (ранний плиоцен, 5.2 – 3.6 млн лет) основная часть Эвксинского водоема находилась внутри акватории современных Черного и Азовского морей. Эвксинский водоем не имел связей с другими частями Восточного Паратетиса и представлял собой Азово-Кубанский (мелководный) и (глубоководный) бассейны, сообщавшиеся Черноморский через узкий Еникальский палеопролив [Шнюков, 1965; Холодов и др., 2014; Popov et al., 2019]. дна киммерийского водоема, Значительная расчлененность связанная с заложением в мэотисе эшелона складок и формированием на их крыльях биогермных построек, способствовала дифференциации терригенного материала. В киммерии несколько раз происходили мелкомасштабные регрессии и трансгрессии, которые контролировали соленость, глубину и общую площадь бассейна [Шнюков, 1965; Лебедев, 1991; Попов и др., 2010]. Речная сеть на прилегающей территории Восточно-Европейской платформы в киммерийское время в значительной степени походила на современную. Поступавшие в мелководный бассейн обильные речные воды обусловили резкое снижение солености и преимущественное направление течений с севера на юг (в сторону Еникальского палеопролива) [Лимонов, 1992]. Киммерийский климат был теплый, переменно-влажный, близкий к субтропическому, с выраженной сезонностью [Муратов, 1954; Шнюков, 1965; Семененко, 1987; Холодов и др., 2014].

Таким образом, в киммерии территория современного Керченского полуострова представляла собой архипелаг, расположенный в мелководном опресненном водоеме (рисунок 1.7). Сложную и непостоянную во времени конфигурацию береговой линии островов (многочисленные заливы, лиманы, лагуны) сообща обеспечивали сложный рельеф дна Эвксинского водоема и множественные циклы мелкомасштабных трансгрессий и регрессий. Участки

островной суши представляли собой антиклинальные структуры, обрамленные биогермными известняками мэотиса (рисунок 1.4); синклиналям соответствовали мелководные заливы, лагуны и лиманы. В условиях переменно-влажного субтропического климата, в существовавшую систему опресненных лагун и лиманов, палеореки транспортировали обогащенный Fe терригенный материал с континентальной суши. Основным источником сноса были южные районы Восточно-Европейской платформы. Благоприятные палеоклиматические и гидрологические условия обеспечили высокую биопродуктивность лиманов и лагун [Малаховский, 1956; Шнюков, 1965; Голубовская, 2001; Холодов и др., 2014].

Поздний плиоцен – ранний плейстоцен

<u>Куяльницкие осадки</u> (N_2^2 -Q₁¹kl) распространены в восточной и северовосточной частях Керченского полуострова. Они лежат на киммерийских отложениях с глубоким размывом, иногда с угловым несогласием. Как правило, эти отложения имеют довольно однородный литологический состав. На Керченском полуострове развиты фаунистически бедные светло-серые песчанистые глины с прослоями алевролитов и кварцевых песков, общей мощностью до 25 м. Осадки куяльника (поздний плиоцен – ранний плейстоцен, 5.2 – 1.9 млн лет) интерпретируются как аллювильно-лиманные. Очертания водоема с этого времени практически не изменялись и были близки к таковым современных Азовского и Черного морей. Общее обеднение состава фауны и значительное снижение продуктивности куяльницкого водоема, по сравнению с киммерийским, связывают с его малой соленостью и похолоданием климата [Невесская и др., 1986; Ростовцева, 2012].

1.4. Особенности образования и локализации киммерийских осадочных железных руд на территории Керченского полуострова

Осадочные железорудные месторождения Керченского полуострова расположены в пределах Азово-Черноморской железорудной провинции, площадь



Рисунок 1.7. Палеогеографическая карта Эвксинского бассейна в киммерийское время (5.2 – 3.6 млн лет назад), масштаб 1 : 5 000 000, по [Лимонов, 1992]. 1 – внутренняя зона шельфа, 2 – внешняя зона шельфа, 3 – континентальный склон, 4 – континентальное подножье, 5 – равнинные низменности, 6 – холмистые низменности, 7 – возвышенности, 8 – долины рек, 9 – дельты рек, 10 – конусы выноса.

которой составляет порядка 7500 км², а общие запасы руд достигают 8-9 млрд тонн. Геологическое строение столь обширной территории отличается значительной неоднородностью [Юрк и др., 1960; Шнюков, 1965]. В этой работе будут охарактеризованы только керченские Fe месторождения.

Месторождения осадочных железных руд на Керченском полуострове приурочены преимущественно к крупным мульдам субширотного и северовосточного простирания (рисунок 1.1). В 60-х годах ХХ в. Е.Ф. Шнюковым и П.И. Науменко на Керченском полуострове был также обнаружен новый специфический тип рудоконтролирующих структур – "вдавленные синклинали", генетически связанные с грязевым вулканизмом. Вдавленные синклинали возникли преимущественно на сводах, реже – на крутых крыльях антиклиналей вследствие выноса грязевыми вулканами на дневную поверхность сопочного материала и создания крупных просадочных структур на небольшой глубине [Шнюков, 1965; Шнюков и др., 1971]. В киммерийское время мульды и вдавленные синклинали представляли собой мелководные вытянутые заливы, лагуны и лиманы, обрамленные рифовыми известняками, которые ограниченно сообщались с основным бассейном через узкую горловину (рисунок 1.4). Они сыграли роль ловушек, благоприятных для аккумуляции Fe осадков.

об особенностях киммерийского (N_2^1) Современные представления рудообразования на территории Северного Причерноморья, развитые в работах [Муратов, 1954; Малаховский, 1956; Шнюков, 1965; Андреева, 1984; Лебедев, 1991; Голубовская, 2001; Холодов и др., 2014], учитывают влияние многих факторов: эволюцию бассейна седиментации, палеогеографические И палеоклиматические условия, гидрологический режим водоема. Поскольку объектами настоящего исследования являются железные руды Камыш-Бурунской мульды, расположенной в восточной части Керченского полуострова, подробно остановимся на характеристике условий рудообразования именно этой области.

Масштабной миграции и концентрации железа на территориях современного Северного Причерноморья в киммерийское время способствовало благоприятное
сочетание палеогеографических и палеоклиматических условий. Основными материала были южные районы Восточно-Европейской областями сноса платформы, в частности, Украинское (Приднепровское) поднятие, представлявшее собой денудированное плато, которое опускалось в сторону Эвксинского водоема (рисунок 1.8). Главными источниками сносимого палеореками взвешенного и растворенного (в коллоидных и ионных формах) материала, считают латеритные коры выветривания, развитые по докембрийским магматическим (гипербазиты, базиты и щелочные граниты) и метаморфическим (железистые кварциты) комплексам пород Украинского кристаллического щита. На этой территории достоверно реконструированы, как минимум, три эпохи интенсивного выветривания корообразования: юрско-нижнемеловая, И палеогеновая И плиоценовая. Максимальные площади распространения (около 200 тыс км²) и мощность от 2-6 до 60 м имеет юрско-меловая кора выветривания [Муратов, 1954; Шнюков, 1965; Холодов и др., 2014]. Еще одним источником железа считают красноземы – обогащенные железом почвы, широко распространенные на этих территориях в киммерийское время. Климат этой эпохи был близок к субтропическому – теплый, переменно-влажный, с выраженной сезонностью, что обусловило ритмично повторяющиеся процессы окисления, восстановления и миграции железа. В засушливое время железо фиксировалось в почвах в виде Fe-Fe⁺³ (окси)гидроксидов. Bo влажные периоды значительные массы восстанавливались до Fe⁺² под действием обогащенных органическим веществом почвенных вод; железо переходило в раствор в форме металлоорганических соединений и мигрировало с речными водами на большие расстояния [Малаховский, 1956; Холодов и др., 2014]. Главными транспортирующими агентами этого материала считают реки палео-бассейнов Дона, Днепра, Буга и др., имевшие огромные суммарные площади водосбора [Малаховский, 1956; Холодов и др., 2014]. Согласно современным представлениям об образовании железистых осадков, массовая коагуляция Fe коллоидов происходит на геохимическом барьере, возникающем при смешении пресных речных (болотных и/или лиманных) и



Рисунок 1.8. Палеогеографическая схема киммерийского (N₂¹) 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 осадочных оолитовых Fe руд.

соленых морских вод [Boyle et al., 1974; Sholkovitz, 1978; Гордеев, 1983; Гордеев и Лисицын, 2014].

В течение киммерийского времени относительно изолированные бассейны глубоководный Черноморский Эвксинского водоема _ И мелководный, значительно опресненный, Азово-Кубанский – соединялись узким Еникальским палеопроливом (рисунок 1.8). Для киммерийской эпохи характерно чередование эпизодов мелкомасштабных регрессий и трансгрессий, изменявших глубину, конфигурацию береговой линии и гидродинамический режим в различных частях Азово-Кубанского бассейна [Попов и др., 2010]. Согласно Е.Ф. Шнюкову [1965], наиболее благоприятным для образования богатых железных руд был режим интенсивного хемогенного осадконакопления в гидродинамически умеренно подвижной среде. Такие условия были реализованы при образовании руд в мульдах Керченского полуострова: коллоидные железистые осадки формировались и накапливались в неглубоких опресненных изолированных от основной акватории лагунах и лиманах, где отсутствовали активные придонные течения и вертикальная циркуляция вод.

Образование в киммерийское время богатых железом рудных горизонтов и месторождений именно на Керченском полуострове сообща определили два главных фактора: (i) палеогидродинамика Азово-Кубанского бассейна, обеспечившая аккумуляцию сносимого палеореками материала в локальных резервуарах и (ii) резко ограниченное поступление терригенного материала в заливы и лагуны этой территории. Последнее обстоятельство было обусловлено удаленностью этой части водной акватории от крымской и кавказской суши, расчлененностью дна водоема и направлениями течений в Азово-Кубанском бассейне. В результате совокупного действия перечисленных выше факторов в отдельных узких и длинных заливах в осадках киммерийского возраста железо оказалось главным петрогенным компонентом (Fe₂O_{3 общ.} 54-64 мас. %). Условия осадконакопления варьировали от высокоаэрированных (окислительных) до слабоаэрированных (восстановительных), что создало предпосылки ДЛЯ

чередования осадочных ритмов, состоящих преимущественно из Fe³⁺(Mn³⁺/Mn⁴⁺)-(окси)гидроксидов, Fe-Mn карбонатов или слоистых силикатов Fe²⁺ (в частности, ферросапонита). Высокая биопродуктивность лиманов и лагун, обусловленная благоприятными палеоклиматическими И гидрологическими условиями, обеспечила обогащение этих осадков фосфором [Малаховский, 1956; Шнюков, 1965; Голубовская, 2001]. Восточнее, на территории Краснодарского края и Грузии, интенсивная гидродинамика водной среды в сочетании с повышенным поступлением терригенного материала привела к разубоживанию одновозрастных рудных горизонтов – возникновению бедных руд и железистых песчаников, содержащих не более 30 мас. % Fe₂O_{3 обш}. Главными питающими провинциями для этой части акватории Эвксинского водоема были Западное Предкавказье и северозападные склоны Большого Кавказа [Юрк и др., 1960; Шнюков, 1965; Голубовская, 1999; 2001; Чефранова, Лаломов, 2013; Холодов и др., 2014].

Общепризнанная сегодня модель формирования керченских железных руд, изложенная выше, уже в самых первых своих версиях [Андрусов, 1884; 1888; Малаховский, 1956; Шнюков, 1965] базировалась на том, что главным источником поступления железа в киммерийский палеоводоем был материал, сносимый с континента. Много позже многочисленные прямые замеры распределения Fe в водной толще океанов и морей (глубинное профилирование) [Johnson et al., 1997; Пахомова и др., 2009; Little et al., 2015], а также учет баланса вещества, транспортируемого в составе речного стока [Гордеев, 1983; Martin, Whitfield, 1983; Гордеев и Лисицын, 2014], однозначно подтвердили справедливость этого предположения. В морских водах Fe и Mn демонстрируют определенное сходство поведения: в оксигенизированной воде Fe³⁺, Mn³⁺ и Mn⁴⁺ достаточно быстро коагулируют, образуя тонкий осадок соответствующих гидроксидов. Вследствие этого время нахождения (удержания) Fe в морской воде очень мало (порядка 100 лет), а среднее содержание в ней растворенных форм Fe и Mn не превышает 1 нмоль. При этом максимум концентрации растворенного железа связан с большими глубинами, нежели марганца, который легче восстанавливается и

способен существовать в виде ионных форм или комплексных соединений (что более вероятно) и на значительно меньших глубинах [Johnson et al., 1997; McManus et al., 2012; Little et al., 2015].

Максимум концентрации обоих элементов зафиксирован в апвеллинговых зонах Тихого океана, где к поверхности с глубинными водами поступают продукты восстановительного растворения соответствующего материала [Johnson et al., 1997; McManus et al., 2012; Little et al., 2015]. Еще одним типом объектов, где на относительно небольших глубинах (> 100 м) отмечен резкий рост концентрации растворенных форм Fe и Mn, являются стагнированные морские бассейны, например, Черное море [Lyons, Severmann, 2006]. Эти особенности учитывает альтернативная гипотеза образования железистых морских осадков, которая рассматривает в качестве основного источника Fe и/или Mn не взвесь (терригенный материал + коллоиды), а непосредственно морские воды. Согласно этой точке зрения, формирование Fe-Mn осадков происходит за счет промежуточного геохимического депо – восстановленных вод стагнированного морского бассейна, где аккумулируется ресурс металлов из любых источников (речной сток, В подъема гидротермальный флюид И т.д.). результате глубинных восстановленных вод (апвеллинга) в прибрежные участки бассейна, растворенные формы Fe²⁺ в оксигенезированных приповерхностных водах коагулируют с образованием взвеси гидроксидов Fe³⁺. Действительно, для современных осадков Черного моря, сформированных в восстановительных условиях, характерно устойчивое совместное накопление Fe, Mn, Zn, Cd, Cu, Mo и Ni [Lyons, Severmann, 2006; Little et al., 2015]. Обнаружение сопряженных трендов их аккумуляции можно рассматривать как аргумент в пользу «апвеллингового» источника металлов в железистых осадках. Однако в действительности для керченских железных руд никем ранее не были обнаружены ни повышенные уровни накопления Zn, Cd, Cu, Мо, Ni, ни согласованное поведение вышеперечисленных элементов Fe и Mn [Андреева, 1984; Голубовская, 2001; Sokol et al., 2020; Некипелова и др., 2021]. Забегая вперед, скажем, что и наши детальные геохимические исследования также

на выявили таких связей (см. главы 3 и 4). На основании всех изложенных выше фактов (палеогеографических, литологических, химических, палеонтологических) участие восстановленных морских вод (как основного источника железа) в формировании керченских руд представляется маловероятным.

1.5. Краткая характеристика железорудных месторождений Керченского полуострова на примере месторождения Камыш-Бурун

Осадочные железорудные месторождения на Керченском полуострове приурочены к крупным мульдам субширотного и северо-восточного простирания и вдавленным синклиналям – структурам проседания, которые генетически связаны с процессами грязевого вулканизма (рисунок 1.1). К месторождениям в мульдах относятся крупные Камыш-Бурунское, Эльтиген-Ортельское, Яныш-Такильское (Кыз-Аульское), Катерлезское, Акмонайское, Северное (Чегене-Салынское). Во вдавленных синклиналях располагаются малые месторождения Баксинское, Кезенское, Новоселовское, Оссовинское, Репьевское и Узунларское [Шнюков и др., 1971]. Общие запасы керченских железорудных месторождений оцениваются как достигающие 2 млрд тонн, при содержании железа 38-42 %. Благоприятными для отработки особенностями керченских руд являются: условия их залегания, дисперсное состояние руд, высокие средние содержания Мп (3.75 мас. % MnO) и V (250 ppm). При этом керченские руды сложны в обогащении Ρ И характеризуются высокими концентрациями вредных примесей $(X_{cp} = 2.19 \text{ мас. } \% P_2O_5)$ и As $(X_{cp} = 1300 \text{ ppm})$, которые невозможно удалить на стадии механической сепарации руд [Юрк и др., 1960; Шнюков, 1965; Андреева, 1984; Луговская и др., 2015; Sokol et al., 2020].

Железные руды Керченского бассейна разрабатываются с конца XIX в., их широкомасштабная добыча начата в 30-х годах XX в. Карьерами отрабатывались Камыш-Бурунское, Эльтиген-Ортельское, Яныш-Такильское (Кыз-Аульское) и Катерлезское месторождения. В 1994 году добыча руд была прекращена. Рудный

горизонт приурочен к морским отложениям плиоцена и представлен пологозалегающими пластами среднего киммерия $(N_2^{1}cm_2)$, которые подстилаются глинами мэотиса $(N_1^{3}mt)$ и известняками понта $(N_1^{3}-N_2^{1}pn)$ и перекрываются глинами верхнего киммерия $(N_2^{1}cm_3)$ и куяльника $(N_2^{2}-Q_1^{1}kl)$ (региональная стратиграфическая схема дана на рисунке 1.5.). Только в Яныш-Такильской мульде среднекиммерийские осадки залегают на нижнекиммерийских $(N_2^{1}cm_1)$ глинах с маломощными прослоями бедных песчанистых руд [Юрк и др., 1960].

Особенности геологического строения керченских месторождений рассмотрим на примере Камыш-Бурунской мульды (рисунок 1.9) – рудоносной структуры, типичной для восточной части Керченского полуострова. Камыш-Бурунская мульда расположена в 5-8 км к югу от города Керчь (рисунок 1.1). Мульда слегка вытянута в направлении с запада на восток и в основном заполнена плиоценовыми осадками. Рудный пласт в центральной ее части залегает субгоризонтально, на периферии углы его падения составляют 3-5°. Рудная толща занимает площадь 28 км² и варьирует по мощности от 18.5 м в центральной части мульды до 0.5 м в краевых ее частях (в среднем около 9 м). Толща с угловым несогласием залегает на известняках понта (N_1^3 - $N_2^1 pn$) (так называемых «фаленах», см. раздел 1.3) общей мощностью ~45-50 м. Среднекиммерийские ($N_2^{-1}cm_2$) руды перекрыты верхнекиммерийскими (N₂¹*ст*₃) ожелезненными глинами общей мощностью до 20 м, песчаными глинами (до 26 м) куяльницкого яруса (N_2^2 - $Q_1^1 kl$) и четвертичными (Q) песками, лессовидными глинами и суглинками (5-20 м). Наблюдаемые малые угловые несогласия между слоями средне-И верхнекиммерийских отложений связывают с оползневыми деформациями [Малаховский, 1956; Юрк и др., 1960; Шнюков, 1965].

В рудном интервале Камыш-Бурунского месторождения присутствуют все промышленные типы керченских Fe руд – *табачные*, *коричневые* и *икряные*. Горизонты *табачных руд* залегают в основании рудного пласта. Рудный пласт в центральной части мульды представлен только этим типом руд (мощность до 14 м). Табачные руды в целом преобладают на месторождениях керченских руд; их доля



Рисунок 1.9. Схематический разрез осадков Камыш-Бурунской мульды, по [Малаховский, 1956]. 1 – современный почвенный горизонт; 2 – суглинок; 3 – алевритовые и песчаные глины; 4 – глины; 5 – алевриты или пески; 6-7 – оруденелые глины: 6 – в зоне табачных руд, 7 – в зоне коричневых руд; 8-10 – руды: 8 – табачные, 9 – коричневые, 10 – икряные; 11 – органогенный известняк; 12 – границы: возрастные (а) и литологические (б); 13 – скважины и их номера; 14 – линия профиля. Возраст осадков: четвертичные нерасчлененные (Q), куяльницкие ($N_2^{1-2} c_1^{1-2} kl$), верхнекиммерийскиие ($N_2^{1-2} cm_3$), среднекиммерийскиие ($N_2^{1-2} cm_2$), понтийские ($N_1^{3-2} pn$).

в общем балансе запасов составляет 50-70 % при среднем содержании Fe₂O₃ – 40-53 мас. % [Малаховский, 1956; Юрк и др., 1960; Андреева, 1984]. Свежие табачные руды представляют собой плотные темно-зеленые породы, которые при свободном доступе кислорода легко изменяются, преобразовываясь в окисленные разности. В изученных обнажениях (см. главы 3 и 4) этот тип руд обнаружен не был.

Табачные руды состоят из смеси гетита/гидрогетита (± аморфные Fe-(окси)гидроксиды) и богатого Fe⁺² триоктаэдрического смектита ряда сапонитферросапонит (± аморфное алюмосиликатное вещество, или железистый аллофаноид), которые образуют и рудные частицы (оолиты и псевдооолиты), и цемент [Малаховский, 1956; Юрк и др., 1960; Андреева, 1984; Ципурский, Голубовская, 1989; Chukanov, 2005]. Типизация рудных частиц, использующаяся в данной работе, заимствована из монографий [Юрк и др., 1960; Шнюков, 1965; Шнюков, Орловский, 2008]. Термин оолиты применяют для описания минеральных агрегатов овальной или эллиптической формы, которые обладают зональностью/слоистостью концентрической И сопоставимой мощностью отдельных ритмов (концентров). Их размер варьирует от долей миллиметра до первых сантиметров. При визуальной и оптической диагностике в структуре оолитов выделяется от 3 до 15 концентров, при использовании методов высокого разрешения – до нескольких десятков. В ядрах оолитов обычно находятся песчинки, обломки пород (включая фрагменты других оолитов) или органические останки. Псевдооолиты монолитны, лишены зональности, имеют как угловатую, так и окатанную форму и представляют собой фрагменты перемытых и переотложенных руд. Их размер варьирует от долей миллиметра до первых сантиметров.

Соотношение цемента и рудных частиц в табачных рудах непостоянно: выделяют оолитовые и существенно безоолитовые разности. Согласно Ю.Ю. Юрку и др. [1960], в гранулометрическом составе оолитовых табачных руд доминируют фракции 0.25-2 мм, тогда как в существенно безоолитовых разностях – фракции <0.25 мм. В этом типе руд достаточно широко распространены фосфаты

Fe²⁺ (вивианит и продукты его окисления, метавивианит) и Ca-Fe²⁺ (анапаит, митридатит и др.), формирующие мелкие скопления и жилки непосредственно в руде, а также друзы, выполняющие внутренние полости раковин моллюсков. Фосфаты Fe²⁺ иногда образуют псевдоморфозы по древесине и раковинам [Chukanov, 2005; Тищенко, 2015]. В табачных рудах повсеместно, но неравномерно распределены терригенные минералы (кварц, полевые шпаты, циркон, минералы супергруппы апатита и др.), основная доля которых концентрируется в цементе; также присутствуют фрагменты арагонитовых раковин двустворчатых моллюсков и костные останки млекопитающих. Табачные руды рассматриваются как коллоидные осадки, сформированные в неглубоких застойных лагунах, где отсутствовали придонные течения и вертикальная циркуляция вод [Малаховский, 1956; Юрк и др., 1960; Шнюков, 1965; Голубовская, 2001].

Коричневые руды – второй по распространенности тип керченских руд. Их доля в общем балансе запасов составляет 30-40 %, среднее содержание Fe₂O₃ – 57 мас. %. [Малаховский, 1956; Юрк и др., 1960; Андреева, 1984]. Коричневые руды доминируют в краевых частях мульд, где залегают непосредственно на понтийских ($N_2^{1}pn$) осадках; общая мощность их горизонтов до 15 м. Это бурые слабосцементированные породы, в которых Fe-(окси)гидроксидные оолиты (± псевдооолиты) преобладают над силикатным цементом [Шнюков, 1965; Андреева, 1984; Ципурский, Голубовская, 1989; Голубовская, 1997; 2001; Sokol et al., 2020]. В изменчивости соотношения целом, ПО рудных частиц И цемента, гранулометрическому составу и распространенности второстепенных минералов коричневые руды подобны табачным; их характерной чертой является наличие многочисленных прожилков гипса [Малаховский, 1956; Юрк и др., 1960]. Коричневые руды рассматривают как продукты окисления табачных: при окислении ферросапонита – основного компонента табачных руд – возникал агрегат Fe³⁺-содержащего диоктаэдрического смектита и Fe-(окси)гидроксидов (в значительной мере аморфизованных).

Икряные руды залегают в верхах рудной пачки и располагаются только в северо-восточной оконечности мульды; мощность пластов до 10 м. Доля икряных руд в общем балансе составляет не более 10 %, среднее содержание Fe₂O₃ – 53 мас. %. По сравнению с табачными и коричневыми, они значимо обогащены марганцем (в среднем до 7.2 мас. %) [Малаховский, 1956; Юрк и др., 1960]. Икряные руды представляют собой черно-коричневые разнозернистые пески. В отличие от табачных и коричневых, икряные руды преимущественно сложены Fe-(окси)гидроксидными псевдооолитами. Гранулометрический состав этих руд достаточно однороден, с преобладанием фракций 0.5-2 мм. Икряные руды обычно лишены цемента, и лишь в локальных объемах содержат баритовую или Mnкарбонатную цементацию. Широкое распространение в икряных рудах имеет родохрозит, образующий знаменитые псевдоморфозы по раковинам моллюсков [Chukanov, 2005]; доля детритового материала в этих рудах невелика [Юрк и др., 1960]. Эти руды квалифицируют как пляжные осадки, сформированные на песчаных отмелях или в зоне действия нагонных волн, и интерпретируют как продукты перемыва и переотложения сформированного ранее материала рудных пачек [Шнюков, 1965; Голубовская, 1999; 2001].

Карбонатные руды (сидерит-родохрозитовые) относятся к категории бедных и не разрабатывались [Малаховский, 1956; Юрк и др., 1960; Шнюков, 1965; Голубовская, 2001]. Они образуют пласты, протяженные конкреции, линзы и будины мощностью до 0.5 м среди табачных (коричневых). Границы между карбонатными и табачными рудами резкие [Малаховский, 1956; Юрк и др., 1960; Шнюков, 1965; Голубовская, 2001]. Карбонатные руды представляют собой плотные массивные зеленовато-коричневые породы, сложенные агрегатом мелкозернистых Mn-Fe карбонатов, зерна которых имеют неправильную форму. Центральные части карбонатных конкреций визуально однородны, периферийные участки содержат многочисленные включения рудных частиц различной крупности. Содержание и распределение в карбонатных рудах детритовых минералов сопоставимо с таковым в табачных.

РЕЗЮМЕ К ГЛАВЕ 1

Осадочные железорудные месторождения Керченского полуострова расположены в пределах киммерийской (N21) Азово-Черноморской провинции (Северное Причерноморье). История геологического развития территорий Северного Причерноморья в олигоцене-плиоцене создала благоприятные условия для образования богатых железных руд именно на Керченском полуострове. На рубеже раннего плиоцена (N_2^1) на северном шельфе мелководного Эвксинского водоема (территория современного Керченского полуострова) возник и стал развиваться архипелаг. Конфигурация береговой линии равнинной островной суши была сложной и непостоянной во времени – ее осложняли многочисленные узкие и длинные заливы, лиманы и лагуны. Эту особенность сообща обеспечивали сложный рельеф дна Эвксинского водоема и множественные циклы локальных трансгрессий и регрессий. Киммерийский климат был близок к теплому переменно-влажному субтропическому. В этих условиях в существовавшую систему опресненных лагун и лиманов, реки палео-бассейнов Дона, Днепра, Буга и др. транспортировали материал (преимущественно в минеральной и коллоидной формах) латеритных кор выветривания, развитых по докембрийским железистым породам Украинского щита, и красноцветных/саванных почв, обогащенных Fe. Важную роль в аккумуляции железа на мелководном шельфе киммерийского палеоводоема сыграли прибрежные болота – своеобразные промежуточные коллекторы рудного вещества. На геохимическом барьере, возникающем при смешении пресных и соленых вод, происходила массовая коагуляция Fe коллоидов и образование железистых осадков. Согласно доминирующей точке зрения, в заливах и лиманах Эвксинского палеоводоема был реализован режим хемогенного осадкообразования в гидродинамически умеренно подвижной среде в сочетании с малым поступлением терригенного материала, что в итоге привело к образованию на Керченском полуострове богатых железных руд.

Широкомасштабная добыча Fe руд на Керченском полуострове велась до 90х годов XX вв. Карьерами отрабатывались крупные Камыш-Бурунское, Эльтиген-Ортельское, Яныш-Такильское (Кыз-Аульское) и Катерлезское месторождения. Месторождения керченских Fe руд отличаются простым геологическим строением, дисперсным состоянием руд и высокими содержаниями в них Mn, V, P и As. В рудном интервале чередуются Fe-Mn-карбонатые, Fe(Mn)-(окси)гидроксидные (коричневые и икряные руды) и Fe²⁺-силикатные (табачные руды) горизонты с абсолютным преобладанием последних. Эти осадочные ритмы созданы многократными изменениями окислительно-восстановительных условий в осадке и были обусловлены частыми колебаниями уровня киммерийского моря и активной гидродинамикой прибрежной зоны.

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследования керченских железных руд осуществлены на материале представительной коллекции пород Камыш-Бурунской мульды, отобранных сотрудниками лаб. № 440 в 2017 и лично автором в 2020 гг. Были послойно опробованы разрез «Аршинцево», вскрытый береговым обрывом Керченского пролива, и северный борт карьера «Е» Камыш-Бурунского месторождения (рисунок 1.1). Всего было отобрано 140 образцов коричневых, икряных и базального карбонатных руд, материал рудного горизонта, понтийского скелетные фаунистические органогенного известняка, a также останки, псевдоморфозы Mn карбонатов по ископаемой фауне и фосфаты Fe²⁺ и Ca-Fe²⁺ (таблица 2.1). Часть образцов керченских фосфатов была любезно предоставлена Минералогическим музеем им. А.Е. Ферсмана, г. Москва.

Анализ образцов из охарактеризованной выше коллекции был выполнен с использованием комплекса методов высокого разрешения на базе лабораторий «Центра коллективного пользования научным оборудованием многоэлементных и изотопных исследований СО РАН» (ИГМ СО РАН, г. Новосибирск) и Южно-Уральского Федерального Научного Центра Минералогии и Геоэкологии УрО РАН (ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН, г. Миасс). Подходы, использованные при изучении керченских железных руд, с одной стороны, основаны на их комплексном геохимическом изучении, а с другой – на детальном анализе индивидуальных компонентов руд: оолитов, псевдооолитов, цементов, гранулометрических фракций слабосцементированных руд, отдельных минералов и др.

Первичная пробоподготовка включала селекцию представительных образцов с использованием бинокулярного стереомикроскопа OLYMPUS SZ 51 с осветительным прибором OLYMPUS KL 300 LED. Затем производилось измельчение, истирание и квартование валовых проб пород, их размерных

| Тип пород | Индивидуальный компонент | Количество проб | Метод исследования |
|---------------------------|---|--------------------|--|
| | валовая проба | 12 | рентгенофазовый анализ РФА МС-ИСП СЭМ |
| | размерная фракция | 27 | рентгенофазовый анализ РФА МС-ИСП СЭМ |
| коричневые руды | цемент | 2 | рентгенофазовый анализ СЭМ |
| | фаунистические останки (раковины двустворчатых моллюсков) | 3 | рентгенофазовый анализ МС-ИСП СЭМ |
| | фосфаты Fe ²⁺ и Ca-Fe ²⁺ | 18 | СЭМ РСМА МС-ИСП (5) ЛА-МС-ИСП |
| | валовая проба | 5 | рентгенофазовый анализ РФА МС-ИСП СЭМ |
| икряные руды | размерная фракция | 45 | рентгенофазовый анализ РФА МС-ИСП СЭМ |
| | цемент | 2 | рентгенофазовый анализ СЭМ |
| | псевдоморфозы карбонатов по ископаемой фауне | 4 | рентгенофазовый анализ МС-ИСП СЭМ |
| | валовая проба | 10 | рентгенофазовый анализ РФА МС-ИСП СЭМ |
| карбонатные руды | свежая разность | 8 | рентгенофазовый анализ РФА МС-ИСП |
| | окисленная разность | 8 | рентгенофазовый анализ РФА МС-ИСП |
| базальный рудный горизонт | валовая проба | 4 | рентгенофазовый анализ РФА МС-ИСП СЭМ |
| понтийский органогенный | валовая проба | 2 | рентгенофазовый анализ РФА МС-ИСП СЭМ |
| известняк | фаунистические останки (раковины двустворчатых моллюсков) | 1 | рентгенофазовый анализ МС-ИСП СЭМ |

Таблица 2.1. Количество отобранных проб пород Камыш-Бурунской мульды и методы исследования материала.

<u>Моллюсков</u> *Примечание:* РФА – рентгенофлуоресцентный анализ; МС-ИСП – масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой; ЛА-МС-ИСП – масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой и лазерным пробоотбором; СЭМ – сканирующая электронная микроскопия; РСМА – рентгеноспектральный микроанализ. фракций, выделенных без предварительной механической обработки: ≤0.074 мм (фракция А); 0.074-0.1мм (В); 0.1-0.25мм (С); 0.25-0.5мм (D); 0.5-1мм (Е); 1-3мм (F); 3-5мм (G); 5-10мм (Н); >10мм (I), а также монофракций карбонатных цементов, фаунистических останков и псевдоморфоз по ископаемой фауне.

Для выполнения рентгенофазового анализа и определения петрохимического и микроэлементного состава руд и их гранулометрических фракций издробленные пробы усреднялись, затем навески 2-5 г истирались со спиртом в агатовой ступке. Определения изотопного состава С и О карбонатов выполнялись из отдельных навесок, которые истирались в агатовой ступке без каких-либо добавок. Из всех типичных образцов были изготовлены шлифы, монтированные шлифы (шашки) и объемные препараты (руды и их компоненты, помещенные на предметные стекла с проводящим скотчем), предназначенные для проведения исследований методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгеноспектрального микроанализа (РСМА). Перед работой со шлифами и монтированными шлифами (шашками) проводилась их полировка на синтетических алмазных пастах, предварительный просмотр под оптическим микроскопом и разметка с указанием наиболее информативных участков породы и/или отдельных минеральных фаз.

Количественный рентгенофазовый анализ пород был произведен на дифрактометре SHIMADZU XRD-6000 (Shimadzu Corporation, Kyoto, Japan) с Cu анодом и графитовым монохроматором в ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН (г. Миасс), аналитик к.г.-м.н. П.В. Хворов. Данный метод предусматривает идентификацию всех кристаллических фаз, содержание которых превышает 1 %. Количественные соотношения между кристаллическими фазами были рассчитаны в программе SIROQUANT V.4 методом Ритвельда без учета содержания рентгеноаморфной составляющей. Для каждого типа руд в единичных представительных пробах было количественно определено содержание рентгеноаморфной составляющей [Sokol et al., 2020].

Определение макрокомпонентного состава руд и их составляющих выполнено рентгенофлуоресцентным методом с использованием рентгеновского

спектрометра ARL-9900-XP (Thermo Fisher Scientific Ltd), аналитики к.т.н. Н.Г. Карманова, А.Н. Торяник. Пределы обнаружения составили 0.01-0.05 мас. %. Содержание Fe(II) и Fe(III) определяли методом «мокрой химии» в ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН.

Микроэлементный состав руд и их компонентов определен методом массспектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) на спектрометре Agilent Technologies 7700х (США) (ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН), аналитик к.г.-м.н. К.А. Филиппова. Навески проб (50 мг) растворяли в смеси 2 мл 69% HNO₃, 6 мл 30% HCl и 2 мл 40% HF в закрытых тефлоновых резервуарах с использованием микроволновой системы paзложения Berghof SpeedWave. Процедура выполнялась поэтапно: на этапе 1 раствор выдерживали 5 минут при температуре 180 °C, на этапе 2 раствор выдерживали 5 минут при температуре 180 °С и давлении 20 бар. Затем остаток повторно растворяли в 5 мл HCl и выпаривали. Наконец, остаток растворяли в 10 мл 20% HNO₃ и раствор нагревали при 150 °C в течение 30 мин. После охлаждения при комнатной температуре раствор разливали в мерные колбы объемом 100 мл, а затем заливали сверхчистой водой до окончательного Процедуры расчетного объема. контроля качества включали анализ сертифицированного эталона BCR-2 (NIST, США). Микроэлементный состав был количественно определен с использованием процедуры 5-бальной калибровки. Анализы проводились троекратно, и результаты отличались менее чем на 5 %. Точность определения составляет 10-15 % отн. для всех элементов. Пределы 0.01-0.5 мкг/л. обнаружения микроэлементов находились В диапазоне Аналитическая воспроизводимость контролировалась с использованием стандарта BCR-2, в котором измеренные значения соответствовали сертифицированным, а эффективность извлечения отдельных элементов составляла от 93 % до 120 %. Использованная методика описана [USEPA, 2007; Carvalho et al., 2018]. Из рассмотрения в дальнейшем были исключены микроэлементы, концентрация которых в анализируемых материалах была ниже пределов их обнаружения

методом МС-ИСП: Ag (<0.10 ppm), Hg (<0.04 ppm), Sn (<0.02 ppm); Be, Bi, Te, Tl (<0.01 ppm).

Изотопный состав С и О карбонатов руд, цементов, псевдоморфоз по ископаемой фауне и скелетных фаунистических останков определялся в постоянном токе гелия на масс-спектрометре FINNIGAN MAT-253 с приставкой GasBench II ThermoFisher) в ИГМ СО РАН, аналитики к.х.н. А.Н. Пыряев и к.г.-м.н. О.П. Изох. Изотопные отношения δ¹³С и δ¹⁸О измерялись относительно мировых стандартов V-PDB и V-SMOW, соответственно. Воспроизводимость результатов, согласно 2σ-критерию, не хуже 0.1 ‰ для углерода и не хуже 0.2 ‰ для кислорода.

Петрографические наблюдения выполнены с использованием петрографического микроскопа исследовательского класса OLYMPUS BX 51. характеристика морфологии и Диагностика минералов, определение ИХ осуществлены сканирующей химического состава методом электронной микроскопии (СЭМ) с применением растрового сканирующего электронного микроскопа MIRA3-LMU (Tescan Orsay Holding) с энергодисперсионной системой микроанализа AZtec Energy XMax-50 (Oxford Instruments Nanoanalysis Ltd) в ИГМ СО РАН, аналитик М.В. Хлестов. Исследования проводились на двусторонне полированных прозрачных шлифах толщиной 0.04 мм, монтированных шлифах (шашках), а также предметных стеклах с проводящим скотчем, на которые помещался анализируемый материал. Препараты были напылены углеродом (толщина слоя 15-25 нм). Валовые составы псевдооолитов, оолитов, их ядер и концентров, а также цементов руд были определены в полированных шлифах и шашках на основании характеристических спектров, полученных с площадей размером от ≈100 до ≈2000 мкм². Оптимальные параметры съемки: ускоряющее напряжение 10 кВ, ток пучка 2 нА в режиме высокого (~0.01 Па) вакуума, время набора спектра рентгеновского излучения не менее 20 с. Для контроля силы тока зонда использовался эталон Со⁰. Предел обнаружения для большинства элементов составляет 0.2-0.3 мас. % (Зо-критерий).

Химический состав фосфатов Fe^{2+} и Ca-Fe²⁺ (вивианит и анапаит) был определен методом локального рентгеноспектрального микроанализа на микроанализаторе Camebax-Micro JXA-8100 производства фирмы JEOL, Япония, аналитик к.г.-м.н. Е.Н. Нигматулина. Условия анализа: ускоряющее напряжение 20 кэВ, ток поглощенных электронов – 20 нА, время счета 10 с на каждой аналитической линии, диаметр зонда 2 мкм при глубине вакуума в камере ≤ 0.001 Па. Стандартами служили однородные природные и синтетические фазы: диопсид (Mg), Mn-garnet IGEM (Mn), Ругоре O-145 (Fe), фторапатит (P, Ca), FeAsS (As), BaSO₄ (S). Погрешность определений всех компонентов находилась в пределах 2 отн. %. Пределы обнаружения компонентов (в мас. %): 0.02 – CaO, MnO; 0.03 – MgO; 0.04 – S; 0.05 – FeO; 0.08 – AsO₃ и 0.14 – P₂O₅.

Микроэлементный состав фосфатов Fe^{2+} и Ca- Fe^{2+} (вивианит и анапаит), был определен методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и лазерным пробоотбором (ЛА-МС-ИСП) в ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН, аналитик к.г.м.н. Д.А. Артемьев. Использовалась система лазерной абляции NewWave Research в сочетании с плазменным масс-спектрометром Agilent 7700x (Санта-Клара, Калифорния, США). Каждый образец измеряли в течение 90 с (измерение фона – 30 с; анализ – 60 с), с предварительной абляцией за 5 с перед каждым анализом и продувкой камеры 30 с между анализами. Диаметр лазерного пучка – 80-100 мкм, частота – 5 Гц, энергия на поверхности образца 4-5.5 Дж/см²; пределы обнаружения – 0.001-0.03 ppm. Калибровка была выполнена по эталонам NIST SRM-612 и USGS GSD-1g. Калибровочный стандарт анализировался каждые 10-15 точек для учета дрейфа прибора. Расчет содержаний микроэлементов производился с использованием в качестве внутренних стандартов концентрации ⁴³Ca в анапаите и ⁵⁷Fe в вивианите [Artemyev, Ankushev, 2019]. Данные обрабатывались с использованием программного пакета Iolite [Paton et al., 2011].

Поскольку распределение REE и Y в морских Fe-Mn осадках широко используется для реконструкции условий седиментации и диагенеза [Bau et al., 2014; Bau, Koschinsky, 2009; Surya Prakash et al., 2012; Chen et al., 2015; Yang et al., 2017], основное внимание в работе было уделено определению REE+Y характеристик керченских руд и их индивидуальных компонентов. В качестве геохимических маркеров седиментационных обстановок использованы: <u>SREE</u>, конфигурация (REE+Y)_N спектров, аномалии Ce*, Eu* и Y*, отношения Y/Ho, Gd_N/La_N, Yb_N/La_N, Y_N/Ho_N, Ce*/Ce*_N; подстрочный индекс «N» обозначает нормализованную соответствующие содержания постархейском на В австралийском глинистом сланце (PAAS) величину [Taylor, McLennan, 1985]. $Ce^* = Ce_N / (2Pr_N - Nd_N);$ Величины аномалий рассчитаны как: $Eu^* = 2Eu_N / (Sm_N + Tb_N); Y^* = Y_N / (\frac{1}{2} Dy_N + \frac{1}{2} Ho_N)$ [Bolhar et al., 2004]. Величина Ce*_N рассчитана следующим образом: Ce*_N = $\frac{1}{2}(La_N + Pr_N)$ [Bau et al., 2014]. Сокращения названий минералов даны по [Warr, 2021].

РЕЗЮМЕ К ГЛАВЕ 2

В общей сложности автором работы был освоен полный ЦИКЛ пробоподготовки образцов и использовано 7 различных аналитических методов исследования минерального вещества. Был произведен анализ химического, микроэлементного и изотопного состава железных руд и их компонентов Камыш-Бурунской мульды. При помощи оптических методов и СЭМ получена обширная база фотографий, иллюстрирующих особенности морфологии и взаимоотношений минералов, слагающих железные руды мульды. С использованием программ Excel автором диссертации созданы взаимосогласованные базы, в которых суммированы полученные петрохимические, геохимические и минералогические данные, характеризующие породы Камыш-Бурунской мульды. Получение, обработка, систематизация и интерпретация всего массива полученных аналитических данных выполнены лично автором в период с 2019 по 2022 гг.

ГЛАВА З. ХАРАКТЕРИСТИКА РУД И ПОРОД РАЗРЕЗА «АРШИНЦЕВО» (ВОСТОЧНАЯ ОКРАИНА КАМЫШ-БУРУНСКОЙ МУЛЬДЫ)

Общие сведения о керченских осадочных железных рудах даны в главе 1. Промышленные железорудные месторождения на Керченском полуострове сосредоточены в Камыш-Бурунской, Эльтиген-Ортельской и Яныш-Такильской и др. мульдах (рисунок 1.1). Камыш-Бурунская мульда расположена в восточной части Керченского полуострова и в основном заполнена плиоценовыми отложениями (рисунок 1.4). Типовым разрезом осадочной последовательности Камыш-Бурунской мульды, характеризующим смену режимов понтийской (шельфовой мелководной) и киммерийской (прибрежно-морской) седиментации, является вскрытый в береговом обрыве Керченского пролива разрез «Аршинцево». В нем обнажены органогенные известняки верхов понта (N_1^3) и пачка железорудных осадков нижнего-среднего интервалов среднего киммерия (N_2^1) . Цель данной главы – характеристика текстурно-структурных особенностей, фазового состава и распределения макро- и микрокомпонентов (в том числе REE+Y) в каждой индивидуальной группе пород и руд из разреза «Аршинцево».

3.1. Общая литолого-минералогическая характеристика осадков

В разрезе «Аршинцево» обнажены среднекиммерийские (N_2^{-1}) осадочные Fe руды, которые подстилаются ракушняками понтийского яруса (N_1^{-3}) и перекрыты осадками куяльницкого яруса $(N_2^{-3}-Q_1^{-1})$ – железистыми глинами с линзами песчаников мощностью ~0.2 м, а также четвертичными почвенными отложениями мощностью 0.5-0.7 м. Общая мощность пачки железных руд ~5 м (рисунок 3.1). Руды этого разреза представляют собой ритмичное чередование Fe-(окси)гидроксидных (коричневых руд в классическом определении



Рисунок 3.1. Облик керченских железных руд, вскрытых в береговом обрыве Черного моря, разрез «Аршинцево» (время съемки – сентябрь 2020 г.). (а) Панорама берегового обрыва. (б) Панорама верхней части разреза. (в, г) Облик отдельных оолитовых рудных горизонтов из нижней части рудной пачки, в которых развита гипсовая минерализация и нередки минерализованные костные останки. (д) Контакт базального рудного горизонта (Ar-12) и подстилающего его понтийского подрудного ракушняка (Ar-13). Gp = гипс; Rds = родохрозит; Sd = сидерит.

[Юрк и др., 1960; Шнюков, 1965], см. раздел 1.4) и Fe-Mn карбонатных горизонтов (рисунок 3.16). Характеристика пород понта и киммерия будет дана ниже.

Понтийский известняк (горизонт Ar-13) состоит из фрагментов раковин, двустворчатых моллюсков (~70 об. %), которые сцементированы песчаноглинистым материалом (рисунок 3.1а,д). Порода содержит 53 % карбонатов Са (арагонит ± кальцит), 7 % слоистых силикатов (иллит-смектит и хлорит) и 6 % кварца (от общего количества кристаллических фаз). На контакте с вышележащей рудной толщей (горизонт Ar-12) известняк сильно ожелезнен – содержание гетита в нем достигает 35 % (таблица A.1).

На понтийском известняке залегает *базальный рудный горизонт* (Ar-12) – плотная порода, состоящая из массивных Fe(Mn)-(окси)гидроксидов (гетит/гидрогетит + аморфные Fe(Mn)-(окси)гидроксиды), в которые погружены фрагменты раковин моллюсков. Раковины преимущественно состоят из арагонита и обогащены Sr (SrO до 5.55 мас. %) (рисунок 3.1д). Этот горизонт содержит 71-82 % гетита, 7-14 % арагонита, 4-6 % алунита, 2-3 % кальцита, 1-2 % гипса и до 3 % барита (от общего количества кристаллических фаз) с содержанием SrO до 12.7 мас. % (таблица А.1).

Выше по разрезу залегает пачка собственно Fe руд, в которой абсолютно преобладают Fe(Mn)-(окси)гидроксидные *коричневые руды* (горизонты Ar-4, Ar-6 – Ar-11), мощность которых составляет 0.1-0.6 м. В верхней части рудной пачки в прослоях коричневых руд присутствуют *Fe-Mn карбонатные руды* (горизонты Ar-3 и Ar-5), образующие изолированные пласты, будины, линзы и конкреции мощностью ~0.1 м (рисунок 3.16, 3.2). Метод сканирующей электронной микроскопии позволил визуализировать особенности структуры и текстуры этих пород, строение слагающих их частиц, а также распределение в них элементов-примесей (рисунки 3.3-3.5).

Коричневые руды – средне- и крупнозернистые слабосцементированные породы, которые сложены Fe-(окси)гидроксидными оолитами (около 80 об. %) и Fe-силикатным цементом (рисунки 3.1в,г; 3.2а,б). Оолиты имеют округлую,



Рисунок 3.2. Облик отдельных типов керченских железных руд из разреза «Аршинцево». (**a**, **б**) Слабосцементированные коричневые руды, состоящие на 80-95 % из Fe-(окси)гидроксидных (гетит (гидрогетит) + аморфная фаза) оолитов и на 5-20 % из Fe-силикатного цемента (иллитсмектит, ферросапонит и продукты их окисления, гидратации и аморфизации). (**в**, **г**) Строение карбонатных будин. Свежие серо-зеленые породы из центральной части будин на ~90 % состоят из родохрозита или Mn-сидерита и содержат редкие Fe-(окси)гидроксидные оолиты; бурые и серовато-бурые корки окисления, обрамляющие эти будины, на 40-80 % сложены гетитом.

сферическую или эллипсоидную форму; их размер широко варьирует пределах от 1 мм до 2-3 см. Как правило оолиты содержат неправильной формы ядра, которые состоят из массивного гетита (± аморфные Fe-(окси)гидроксиды) и содержат небольшие количества силикатного и фосфатного материала. Содержание Fe₂O_{3 обш} в них достигает 62.9-71.4 мас. %, тогда как количества Si и P сопоставимы: SiO₂ -2.1-3.3 мас. %, P₂O₅ – 2.3-2.9 мас. %; концентрации прочих компонентов достигают 1.5-2.8 мас. % Al₂O₃, 0.3-0.7 мас. % MnO, 0.3-0.6 мас. % CaO. Зональная оболочка оолитов состоит из концентров различной мощности, которые обогащены либо Fe-(окси)гидроксидами, либо Fe-силикатным материалом; распределение фосфора в них достаточно равномерное (рисунок 3.3а-в,ж). В сравнении с ядрами, оболочки оолитов беднее Fe, но богаче силикатным и фосфатным материалом. Содержания петрогенных компонентов в оболочках варьируют в следующих пределах (в Mac. %): Fe₂O_{3 obut} - 51.8-66.5, P₂O₅ - 2.0-6.5, SiO₂ - 1.4-5.1, Al₂O₃ - 0.9-3.2, CaO -0.5-1.8, MnO – 0.3-1.2. Оолиты, не содержащие ядер, встречаются реже и обладают слабо различимой концентрической зональностью (рисунок 3.3а-в). Рудные частицы часто рассечены нерегулярными трещинами, которые иногда выполнены Fe-Mn карбонатами (рисунок 3.3г). Реже в трещинах и порах оолитов располагаются водные фосфаты LREE (рисунок 3.3e). Цемент коричневых руд обычно состоит из железистого иллит-смектита (ферросапонита согласно [Chukanov et al., 2003]) и продуктов его гидратации и аморфизации (рисунки 3.2a,б, 3.3ж), и содержит небольшое количество фрагментов арагонитовых раковин двустворчатых моллюсков размерами до 2-5 см. Цементация рудных частиц Fe карбонатами проявлена локально (таблица А.1). Некоторые горизонты коричневых руд также содержат обильный гипс и/или минерализованные костные останки морских животных (рисунок 3.1в, г, таблица А.1).

В составе коричневых руд абсолютно преобладает гетит (74-99 % от общего количества кристаллических фаз). Содержание железистого иллит-смектита (ферросапонита) в валовых пробах составляет 5-11 %, Fe-Mn карбонатов – до 3 %, гипса – ~2 %; кварца, галита и барита – ≤1 %. Грубые фракции (≥0.25 мм)



Рисунок 3.3. Строение типичных оолитов из коричневых руд, разрез «Аршинцево». Изображения в обратно рассеянных электронах (а-е) и характеристическом излучении Fe, O, Si, Al и P (ж). (а, б, в) Эллипсоидные оолиты с ядрами неправильной формы. (г) Сфероидный безъядерный оолит с тонкой концентрической зональностью. (д) Сфероидный безъядерный оолит со слабо различимой концентрической зональностью и нерегулярными слепыми трещинами, выполненными сидеритом. (е) Однородный эллипсоидный безъядерный оолит с включениями фосфатов LREE. (ж) Эллипсоидный концентрически-зональный оолит, рассеченный нерегулярными слепыми трещинами. Его Fe³⁺-(окси)гидроксидное ядро обрамлено тонкими концентрами, ритмично обогащенными Fe³⁺-(окси)гидроксидами или Fe-силикатным материалом. Распределение фосфора в оолитах достаточно равномерное. Fe-oxhd = Fe³⁺-(окси)гидроксиды (гетит/гидрогетит); IS = иллит-смектит (ферросапонит); LREE-phs = фосфаты LREE; Sd = сидерит.

коричневых руд в основном состоят из гетита (79-99 %) и содержат 5-17% иллитсмектита и 2-8 % Fe-Mn карбонатов. Их тонкие фракции (<0.25 мм) содержат не более 77% гетита, ~15-28 % иллит-смектита, до 5 % детритового кварца, ~4 % гипса и 1-3 % каолинита. Содержание рентгеноаморфной фазы в валовых пробах и гранулометрических фракциях изменяется от 20 % до 60 %.

Карбонатные руды – массивные, микрозернистые породы, состоящие из (80-95 об. %) сидерита, Мп-сидерита и/или родохрозита И редких Fe-(окси)гидроксидных оолитов. Карбонаты образуют микритовые агрегаты зерен размером от 5-10 до 50-70 мкм, которые имеют фестончатые очертания. микритовыми агрегатами заполнены Промежутки между Fe-силикатами (ферросапонитом) и иногда обогащены фосфатным веществом, в связи с чем карбонатная матрица содержит (в среднем, мас. %): $SiO_2 - 1.19$, $P_2O_5 - 1.19$, Al_2O_3 - 0.97, тогда как рекристаллизованные укрупненные зерна имеют состав, близкий к чистым сидериту или родохрозиту (рисунки 3.4, 3.5, таблица 3.1).

Большая часть валовых проб карбонатных руд состоит из сидерита и содержит 11-19 % родохрозита, тогда как горизонты родохрозитовых руд содержат не более 7 % сидерита (таблица А.1). Свежие Fe-Mn карбонаты образуют практически непрерывный ряд от сидерита до родохрозита: ($Mn_{0.02-0.83}Fe_{0.00}$. 0.90Ca_{0.06-0.22}Mg_{0.00-0.03})(CO₃) (рисунок 3.6). Родохрозит и Mn-сидерит обычно содержат больше CaO ($X_{cp} = 7.8$ мас. %, n = 143), чем сидерит ($X_{cp} = 4.5$ мас. %, n = 217). Магний присутствует во всех разностях Fe-Mn карбонатов только в качестве незначительной примеси ($X_{cp} = 0.1$ мас. % MgO, n = 371). Эти карбонаты отличает широкая изменчивость изотопного состава углерода на фоне малой вариативности состава кислорода (δ^{13} C от -9.1 до -33.5 ‰ V-PDB; δ^{18} O от -3.2 до - 4.0 ‰ V-PDB) (приложение Б.1).

Содержание гетита в карбонатных рудах колеблется от 17 до 56 % в зависимости от степени изменения первичных Fe-Mn карбонатов. Свежие центральные части будин на ~90 % состоят Fe-Mn карбонатов; обрамляющие будины корки окисления на 40-80 % сложены гетитом/гидрогетитом (рисунки 3.16,



Рисунок 3.4. Особенности строения карбонатных руд, разрез «Аршинцево». В агрегате микритовых зерен родохрозита находятся оолиты различного строения. Поровое пространство между фестончатыми зернами родохрозита заполнено иллит-смектитом (ферросапонитом). Изображение в обратно рассеянных электронах и карты характеристического излучения Fe, O, Mn, Al и P. Fe-oxhd = Fe³⁺-(окси)гидроксиды; Rds = родохрозит.



Рисунок 3.5. Особенности строения и фазового состава карбонатных руд, разрез «Аршинцево». Изображения в обратно рассеянных электронах и карты характеристического излучения Fe, Mn, Ca, P, Al и Si. (a) Микритовый родохрозит, цементирующий оолиты и псевдооолиты. В обрамлении рудных частиц карбонатная матрица перекристаллизована со значительным укрупнением агрегатов и очисткой от механических и изоморфных примесей. (б) Минерализованные костные останки, содержащиеся в карбонатных рудах. В интерстициях между зернами сидерита находится фосфатное вещество и IS (ферросапонит). Brt = барит; Ca-phs = фосфат Ca (апатит); Fe-oxhd = Fe³⁺-(окси)гидроксиды; Rds = родохрозит; Sd = сидерит.

| Ofmanau | Расположание | MnO | FeO | CaO | MgO | CO_2 | Current | MnCO ₃ | FeCO ₃ | CaCO ₃ | MgCO ₃ |
|------------|--------------|-------|-------|--------|-------|--------|---------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Образец | Расположение | | | мас. % | | | | | MOJ | 1. % | |
| Родохрозит | | | | | | | | | | | |
| Ar-5-5 | матрикс | 30.51 | 19.75 | 9.11 | < 0.3 | _ | 59.37 | 0.50 | 0.32 | 0.19 | 0.00 |
| Ar-5-11 | матрикс | 33.05 | 21.00 | 6.02 | < 0.3 | _ | 60.07 | 0.53 | 0.34 | 0.12 | 0.00 |
| Ar-5-12 | матрикс | 34.16 | 19.15 | 6.28 | < 0.3 | _ | 59.59 | 0.55 | 0.31 | 0.13 | 0.00 |
| Ar-5-12 | матрикс | 37.85 | 17.24 | 5.23 | < 0.3 | _ | 60.32 | 0.61 | 0.28 | 0.11 | 0.00 |
| Ar-3-1 | матрикс | 39.95 | 13.62 | 6.14 | 0.32 | _ | 60.03 | 0.65 | 0.22 | 0.13 | 0.01 |
| Ar-3-1 | матрикс | 42.12 | 10.15 | 6.95 | 0.38 | _ | 59.60 | 0.68 | 0.16 | 0.14 | 0.01 |
| Ar-3-1 † | матрикс | 46.51 | 5.34 | 8.00 | 0.32 | _ | 60.17 | 0.74 | 0.08 | 0.16 | 0.01 |
| Ar-3-1 | матрикс | 47.21 | 5.31 | 7.21 | < 0.3 | — | 59.73 | 0.77 | 0.09 | 0.15 | 0.00 |
| Ar-3-1 † | кристалл | 49.75 | < 0.3 | 9.22 | < 0.3 | — | 58.97 | 0.81 | 0.00 | 0.19 | 0.00 |
| Ar-3-1 | матрикс | 50.81 | < 0.3 | 8.23 | < 0.3 | _ | 59.04 | 0.83 | 0.00 | 0.17 | 0.00 |
| (1) | | 61.71 | _ | _ | _ | 38.29 | 100.00 | 1.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| Mn-сидерит | | | | | | | | | | | |
| Ar-5-12 | матрикс | 14.93 | 38.48 | 6.06 | < 0.3 | — | 59.47 | 0.25 | 0.63 | 0.13 | 0.00 |
| Ar-5-12 †† | матрикс | 16.46 | 37.06 | 5.58 | < 0.3 | _ | 59.10 | 0.27 | 0.61 | 0.12 | 0.00 |
| Ar-5-12 | матрикс | 19.15 | 34.16 | 6.28 | < 0.3 | _ | 59.59 | 0.31 | 0.55 | 0.13 | 0.00 |
| Ar-5-11 | матрикс | 21.00 | 33.05 | 6.02 | < 0.3 | — | 60.07 | 0.34 | 0.53 | 0.12 | 0.00 |
| Ar-5-11 | матрикс | 21.58 | 32.07 | 5.71 | < 0.3 | _ | 59.36 | 0.36 | 0.52 | 0.12 | 0.00 |
| Ar-5-12 | матрикс | 22.56 | 29.22 | 7.25 | < 0.3 | _ | 59.03 | 0.37 | 0.48 | 0.15 | 0.00 |
| Ar-5-12 | матрикс | 23.26 | 29.69 | 5.79 | 0.58 | — | 59.32 | 0.38 | 0.48 | 0.12 | 0.02 |
| Ar-5-12 | матрикс | 24.38 | 28.12 | 6.74 | 0.38 | _ | 59.62 | 0.40 | 0.45 | 0.14 | 0.01 |
| Ar-5-12 | матрикс | 24.64 | 27.88 | 7.39 | < 0.3 | _ | 59.91 | 0.40 | 0.45 | 0.15 | 0.00 |
| Ar-5-11 | матрикс | 25.00 | 26.35 | 7.70 | 0.36 | _ | 59.41 | 0.41 | 0.42 | 0.16 | 0.01 |
| Сидерит | | | | | | | | | | | |
| Ar-5-12 †† | кристалл | 1.39 | 55.87 | 3.88 | < 0.3 | _ | 61.14 | 0.02 | 0.90 | 0.08 | 0.00 |
| Ar-5-23 | матрикс | 4.27 | 52.06 | 4.74 | 0.46 | _ | 61.53 | 0.07 | 0.82 | 0.10 | 0.01 |
| Ar-5-23 | матрикс | 4.96 | 50.55 | 4.56 | 0.48 | _ | 60.55 | 0.08 | 0.81 | 0.09 | 0.01 |
| Ar-5-12 | матрикс | 6.88 | 47.33 | 5.25 | 0.66 | _ | 60.12 | 0.11 | 0.76 | 0.11 | 0.02 |
| Ar-5-5 | матрикс | 8.06 | 48.10 | 3.64 | < 0.3 | _ | 59.80 | 0.13 | 0.79 | 0.08 | 0.00 |
| Ar-5-23 | матрикс | 9.23 | 45.28 | 5.55 | < 0.3 | _ | 60.06 | 0.15 | 0.73 | 0.12 | 0.00 |
| Ar-5-5 | матрикс | 10.33 | 45.07 | 4.00 | < 0.3 | _ | 59.40 | 0.17 | 0.74 | 0.08 | 0.00 |
| Ar-5-5 | матрикс | 11.17 | 43.11 | 4.86 | < 0.3 | _ | 59.14 | 0.19 | 0.71 | 0.10 | 0.00 |
| Ar-5-11 | матрикс | 13.88 | 40.13 | 5.00 | < 0.3 | _ | 59.01 | 0.23 | 0.66 | 0.11 | 0.00 |
| Ar-5-11 | матрикс | 14.33 | 39.16 | 6.24 | < 0.3 | _ | 59.73 | 0.24 | 0.64 | 0.13 | 0.00 |
| (2) | | _ | 62.01 | _ | _ | 37.99 | 100.00 | 0.00 | 1.00 | 0.00 | 0.00 |

Таблица 3.1. Представительные составы Fe-Mn карбонатов из конкреций карбонатных руд, разрез «Аршинцево» (по данным энергодисперсионного микроанализа).

Примечание. (1) = теоретический состав родохрозита Mn(CO₃); (2) = теоретический состав сидерита Fe(CO₃). "†" и "†" = пары матрикс-кристалл.



Рисунок 3.6. Точки составов Fe-Mn карбонатов из киммерийских (N_2^1) карбонатных руд и CaCO₃ из понтийского (N_1^3) органогенного известняка в координатах FeCO₃ – MnCO₃ – $(CaCO_3 + MgCO_3)$ (мол. %). Данные энергодисперсионного микроанализа. 1 – родохрозит (карбонатные руды, горизонт Ar-3), 2 – сидерит, Mn-сидерит и родохрозит (карбонатные руды, горизонт Ar-5), 3 – CaCO₃ (известняк, горизонт Ar-13). Взаиморасположение горизонтов см. на рисунке 3.1.

3.2в,г; таблица А.2). Второстепенными фазами карбонатных руд являются иллитсмектит (3-8%), кварц (1-4%), гипс (1-2%) и барит (до 3-8%) (таблица А.1). В карбонатных рудах также содержатся раковины моллюсков, состоящие из арагонита (± кальцит) или, реже, из родохрозита или сидерита, и минерализованные костные останки морских животных (рисунок 3.56).

3.2. Характеристика макро- и микрокомпонентного состава осадков

3.2.1. Геохимические особенности пород, руд и их гранулометрических фракций

Информация о содержаниях макро- и микроэлементов в киммерийских и понтийских осадках Камыш-Бурунской мульды суммирована на рисунке 3.7. Понтийский известняк характеризуется максимальной среди всех изученных типов пород концентрацией CaO и обеднением всеми микроэлементами, кроме Sr; содержание Fe₂O₃ достигает ~23 мас. %, что связано с вторичной пропиткой этих пород Fe-(окси)гидроксидами. *Базальный рудный горизонт* отличается низкими содержаниями Fe₂O₃ и P₂O₅, но высокими CaO, Sr и Ba из-за обилия в нем раковинного детрита и пропитки баритом (таблицы 3.2, 3.3).

Валовые пробы *карбонатных руд* систематически обогащены FeO, MnO (до 24 мас. %) и CaO (до 8.2 %). Наиболее свежие разности карбонатных руд содержат до 34 мас. % FeO при концентрациях Fe₂O₃ не более 14.7 мас. %. Соотношения Fe₂O₃/FeO в них определяются количеством Fe-(окси)гидроксидных рудных частиц и степенью вторичных изменений Fe-Mn карбонатов. Обогащение этих руд P₂O₅ (до 4.5 мас. %) связано с присутствием фосфатного вещества в интерстициях между микритовыми агрегатами матрицы и/или присутствием костных останков (рисунок 3.5). Руды обеднены SiO₂, Al₂O₃, Na₂O, K₂O; единичные всплески повышенных содержаний SiO₂, Al₂O₃, Ti, Zr и Th связаны с локальным присутствием ферросапонита, кварца и ультраустойчивых терригенных минералов – рутила, ильменита, циркона, монацита и др. (рисунок 3.7; таблицы 3.3-3.5).



Рисунок 3.7. Концентрационные профили распределения макро- и микрокомпонентов в валовых пробах киммерийских и понтийских осадков, разрез «Аршинцево», Камыш-Бурунская мульда. Киммерийские (N₂¹) рудоносные осадки: 1 – коричневые руды, 2 – сидеритовые руды, 3 – родохрозитовые руды, 4 – базальный рудный горизонт; понтийские (N₁³) осадки: 5 – органогенный известняк.

Таблица 3.2. Макрокомпонентный состав (в мас. %) валовых проб киммерийских осадочных железных руд и понтийских известняков, разрез «Аршинцево» (по данным РФА).

| Образец | Тип руд | SiO ₂ | Al_2O_3 | Fe_2O_3 | FeO | MnO | MgO | CaO | Na ₂ O | K ₂ O | P_2O_5 | SO_3 | п.п.п. | Сумма |
|-----------|-----------------|------------------|-----------|-----------|--------|-------|------|-------|-------------------|------------------|----------|--------|--------|--------|
| Осадочны | е железные руды | | | | | | | | | | | | | |
| Ar-3-1 | карбонатные | 11.45 | 4.24 | 32.06 | 2.48 | 20.02 | 0.85 | 4.05 | 0.57 | 0.32 | 1.95 | 0.26 | 21.05 | 99.30 |
| Ar-3-3 | коричневые | 16.68 | 5.00 | 54.97 | < 0.01 | 2.15 | 1.19 | 1.74 | 1.04 | 0.40 | 2.30 | 0.14 | 13.95 | 99.56 |
| Ar-3-4 | карбонатные | 10.98 | 3.94 | 39.60 | 3.79 | 14.44 | 0.85 | 3.73 | 0.34 | 0.34 | 1.97 | 0.22 | 19.11 | 99.31 |
| Ar-3-4/1 | карбонатные | 11.32 | 3.94 | 39.96 | 1.88 | 15.82 | 0.37 | 4.19 | < 0.01 | 0.36 | 2.47 | 0.11 | 19.04 | 99.46 |
| Ar-4-1 | коричневые | 9.65 | 4.07 | 62.95 | 0.40 | 2.11 | 0.68 | 1.25 | 0.60 | 0.36 | 3.39 | < 0.03 | 14.15 | 99.61 |
| Ar-5-1 | карбонатные | 8.91 | 3.34 | 15.37 | 20.36 | 14.33 | 0.65 | 6.69 | 0.44 | 0.25 | 2.59 | 0.66 | 25.58 | 99.17 |
| Ar-5-3 | карбонатные | 10.75 | 3.98 | 22.96 | 13.21 | 8.54 | 0.75 | 8.23 | 0.66 | 0.36 | 4.59 | 1.73 | 24.32 | 100.08 |
| Ar-5-4 | коричневые | 8.65 | 3.82 | 66.19 | 0.12 | 0.85 | 0.73 | 1.40 | 0.69 | 0.27 | 2.71 | < 0.03 | 14.17 | 99.60 |
| Ar-6-1 | коричневые | 7.85 | 2.90 | 59.88 | 1.61 | 4.48 | 0.70 | 2.47 | 1.01 | 0.22 | 2.55 | 0.16 | 16.14 | 99.97 |
| Ar-7-1 | коричневые | 8.38 | 2.80 | 56.04 | 3.61 | 2.63 | 0.68 | 4.68 | 0.70 | 0.23 | 4.09 | 0.37 | 15.38 | 99.59 |
| Ar-7-2 | коричневые | 10.24 | 3.21 | 50.03 | < 0.01 | 1.28 | 0.81 | 7.17 | 1.08 | 0.27 | 1.75 | < 0.03 | 24.92 | 100.76 |
| Ar-8-1 | коричневые | 10.88 | 3.96 | 61.58 | < 0.01 | 1.89 | 0.83 | 1.92 | 1.02 | 0.25 | 2.54 | 0.08 | 15.03 | 99.98 |
| Ar-9-1 | коричневые | 14.79 | 4.59 | 54.61 | < 0.01 | 3.46 | 0.74 | 2.92 | 0.77 | 0.32 | 3.01 | 0.23 | 14.17 | 99.61 |
| Ar-10-1 | коричневые | 12.14 | 3.51 | 61.16 | < 0.01 | 0.79 | 0.92 | 2.16 | 1.07 | 0.26 | 2.72 | 0.22 | 14.57 | 99.52 |
| Ar-11-1 | коричневые | 14.89 | 4.01 | 57.91 | < 0.01 | 0.49 | 0.82 | 2.70 | 0.80 | 0.25 | 1.80 | 0.78 | 14.87 | 99.32 |
| Базальны | й рудный горизо | HT | | | | | | | | | | | | |
| Ar-12-3-1 | | 13.95 | 3.17 | 48.90 | < 0.01 | 5.72 | 0.45 | 7.51 | 0.13 | 0.32 | 0.92 | 1.77 | 16.81 | 99.65 |
| Ar-12-3-2 | | 11.30 | 2.58 | 49.08 | < 0.01 | 6.99 | 0.62 | 10.12 | 0.16 | 0.27 | 0.75 | 0.54 | 17.19 | 99.60 |
| Ar-12-3-3 | | 11.95 | 2.69 | 44.35 | < 0.01 | 6.90 | 0.60 | 12.89 | 0.28 | 0.25 | 0.59 | 0.90 | 18.00 | 99.40 |
| Ar-12-8 | | 11.54 | 2.77 | 58.12 | < 0.01 | 9.44 | 0.55 | 1.74 | 0.31 | 0.33 | 1.09 | 0.35 | 13.74 | 99.98 |
| Понтийск | ий известняк | | | | | | | | | | | | | |
| Ar-13-1 | | 12.11 | 2.74 | 23.21 | < 0.01 | 0.95 | 0.52 | 30.67 | 0.09 | 0.36 | 1.00 | 0.12 | 28.02 | 99.79 |

| Образец | Тип руд | Ti | V | Со | Ni | As | Sr | Zr | Ba | Th | U |
|-----------|---------------|-------|------|------|------|------|------|------|-------|------|------|
| Осадочны | е железные ру | ды | | | | | | | | | |
| Ar-3-1 | карбонатные | 352 | 204 | 46.0 | 78.7 | 454 | 20.5 | 29.6 | 316 | 4.63 | 0.87 |
| Ar-3-3 | коричневые | 461 | 280 | 84.7 | 129 | 561 | 53.8 | 42.3 | 157 | 5.84 | 1.24 |
| Ar-3-4 | карбонатные | 364 | 179 | 32.7 | 62.4 | 470 | 33.5 | 26.0 | 376 | 4.10 | 0.57 |
| Ar-3-4/1 | карбонатные | 318 | 219 | 40.3 | 75.1 | 550 | 31.6 | 30.5 | 368 | 4.87 | 0.75 |
| Ar-4-1 | коричневые | 376 | 287 | 44.6 | 77.1 | 961 | 46.4 | 33.6 | 305 | 4.50 | 1.19 |
| Ar-5-1 | карбонатные | 365 | 80.0 | 40.6 | 51.2 | 129 | 128 | 15.3 | 4674 | 2.27 | 0.88 |
| Ar-5-3 | карбонатные | 459 | 105 | 41.2 | 57.1 | 198 | 365 | 19.1 | 17254 | 3.31 | 0.88 |
| Ar-5-4 | коричневые | 364 | 282 | 46.0 | 104 | 938 | 28.8 | 35.1 | 119 | 5.06 | 1.18 |
| Ar-6-1 | коричневые | 265 | 269 | 45.6 | 101 | 659 | 56.0 | 36.2 | 198 | 5.33 | 1.04 |
| Ar-7-1 | коричневые | 298 | 170 | 29.7 | 56.2 | 1006 | 219 | 26.7 | 3029 | 3.99 | 0.90 |
| Ar-7-2 | коричневые | 337 | 220 | 51.2 | 84.3 | 701 | 69.7 | 33.9 | 91.0 | 4.78 | 0.69 |
| Ar-8-1 | коричневые | 381 | 288 | 56.6 | 92.6 | 594 | 75.7 | 41.1 | 104 | 7.27 | 1.12 |
| Ar-9-1 | коричневые | 448 | 276 | 60.6 | 69.8 | 602 | 126 | 39.6 | 783 | 8.93 | 1.61 |
| Ar-10-1 | коричневые | 338 | 272 | 85.6 | 110 | 559 | 77.2 | 35.6 | 95.0 | 6.13 | 1.43 |
| Ar-11-1 | коричневые | 363 | 300 | 85.3 | 80.4 | 661 | 47.1 | 36.9 | 114 | 6.13 | 0.59 |
| Базальны | й рудный гори | 130HT | | | | | | | | | |
| Ar-12-3-1 | | 267 | 18.7 | 26.7 | 29.3 | 330 | 317 | 7.94 | 7065 | 1.38 | 1.38 |
| Ar-12-3-2 | | 230 | 13.0 | 11.7 | 14.0 | 58.1 | 241 | 6.30 | 1166 | 1.08 | 1.23 |
| Ar-12-3-3 | | 206 | 19.1 | 12.5 | 14.5 | 119 | 328 | 7.06 | 2179 | 1.23 | 1.59 |
| Ar-12-8 | | 285 | 13.2 | 12.8 | 17.7 | 71.9 | 115 | 7.07 | 666 | 1.35 | 0.89 |
| Понтийск | ий известняк | | | | | | | | | | |
| Ar-13-1 | | 258 | 15.1 | 7.88 | 16.3 | 16.4 | 310 | 8.27 | 261 | 1.25 | 0.64 |

Таблица 3.3. Микроэлементный состав (в ppm) валовых проб киммерийских осадочных железных руд и понтийских известняков, разрез «Аршинцево» (по данным МС-ИСП).

Таблица 3.4. Макрокомпонентный состав (в мас. %) свежих и окисленных карбонатных руд, разрез «Аршинцево» (по данным РФА).

| Образец | SiO ₂ | Al_2O_3 | Fe ₂ O ₃ | FeO | MnO | MgO | CaO | Na ₂ O | K_2O | P_2O_5 | SO_3 | п.п.п. | Сумма |
|-----------------------|------------------|-----------|--------------------------------|-----------|-------|------|------|-------------------|--------|----------|--------|--------|-------|
| Ar-3-1-s [†] | 8.36 | 3.81 | 32.78 | 1.54 | 23.82 | 0.34 | 4.43 | 0.01 | 0.35 | 1.75 | 0.14 | 22.02 | 99.35 |
| Ar-3-1-ox | 10.44 | 4.47 | 38.50 | 3.23 | 15.47 | 0.44 | 4.08 | 0.17 | 0.33 | 1.97 | 0.21 | 19.75 | 99.06 |
| | | | | | | | | | | | | | |
| Ar-3-2-s | 10.53 | 3.16 | 14.70 | 29.81 | 6.83 | 0.34 | 4.93 | 0.10 | 0.35 | 0.79 | 0.24 | 28.01 | 99.79 |
| Ar-3-2-ox | 20.92 | 4.86 | 53.79 | $<\!0.01$ | 4.09 | 0.50 | 0.79 | 0.06 | 0.51 | 1.35 | 0.20 | 12.63 | 99.70 |
| | | | | | | | | | | | | | |
| Ar-5-1-s | 7.83 | 3.40 | 5.80 | 22.99 | 19.08 | 0.57 | 6.86 | 0.10 | 0.25 | 1.27 | 0.05 | 31.63 | 99.83 |
| Ar-5-1-ox | 8.89 | 3.69 | 23.35 | 15.09 | 7.74 | 0.41 | 6.64 | 0.29 | 0.26 | 3.87 | 2.84 | 26.42 | 99.49 |
| | | | | | | | | | | | | | |
| Ar-5-2-s | 8.77 | 3.21 | 9.46 | 33.55 | 6.72 | 0.51 | 4.24 | 0.20 | 0.25 | 0.65 | 0.15 | 32.09 | 99.80 |
| Ar-5-2-ox | 10.51 | 3.77 | 33.95 | 13.40 | 7.71 | 0.92 | 3.89 | 0.14 | 0.36 | 0.91 | 0.36 | 23.82 | 99.74 |
| | | | | | | | | | | | | | |
| Ar-5-3-s | 10.63 | 4.16 | 14.46 | 15.23 | 15.09 | 0.53 | 8.04 | 0.24 | 0.35 | 2.68 | 0.49 | 27.73 | 99.63 |
| Ar-5-3-ox | 13.31 | 4.72 | 21.67 | 10.99 | 9.52 | 0.80 | 7.92 | 0.50 | 0.36 | 4.08 | 1.80 | 23.82 | 99.49 |
| | | | | | | | | | | | | | |
| Ar-5-5-s | 7.98 | 3.06 | 6.61 | 33.98 | 9.55 | 0.47 | 4.47 | 0.15 | 0.33 | 0.75 | 0.07 | 32.43 | 99.85 |
| Ar-5-5-ox | 10.74 | 3.49 | 28.83 | 17.67 | 8.28 | 0.61 | 3.24 | 0.27 | 0.32 | 0.83 | 0.30 | 25.02 | 99.60 |

Примечание: s = свежие руды (ядерные части конкреций); ох = окисленные руды (периферийные части конкреций) (рисунки 3.16, 3.2в,г); † = карбонатные руды с обильными Fe³⁺-(окси)гидроксидными рудными частицами (оолитами и псевдооолитами).

Таблица 3.5. Микроэлементный состав (в ppm) свежих и окисленных карбонатных руд, разрез «Аршинцево» (по данным МС-ИСП).

| Образец | Минеральный состав | Ti | V | Со | Ni | As | Ba | Sr | Th | U |
|-----------------------|--------------------|-----|------|------|------|------|-------|------|------|------|
| Ar-3-1-s [†] | Rds | 314 | 184 | 31.7 | 64.5 | 484 | 249 | 4.50 | 4.16 | 0.84 |
| Ar-3-1-ox | | 357 | 225 | 44.3 | 81.2 | 442 | 246 | 17.7 | 5.05 | 0.93 |
| Ar-3-2-s | Sd | 363 | 21.5 | 71.5 | 106 | 22.9 | 996 | 27.0 | 1.20 | 0.01 |
| Ar-3-2-ox | | 453 | 67.5 | 56.3 | 95.3 | 24.2 | 611 | 48.0 | 1.87 | 0.51 |
| Ar-5-1-s | Rds | 322 | 14.4 | 19.5 | 21.7 | 15.8 | 557 | 11.8 | 1.12 | 0.79 |
| Ar-5-1-ox | | 360 | 121 | 24.5 | 44.2 | 241 | 22165 | 482 | 3.04 | 1.04 |
| Ar-5-2-s | Sd+Rds | 342 | 46.5 | 33.3 | 24.3 | 25.4 | 1331 | 31.7 | 1.37 | 0.34 |
| Ar-5-2-ox | | 376 | 61.7 | 34.9 | 25.7 | 28.1 | 1627 | 83.4 | 1.67 | 0.53 |
| Ar-5-3-s | Sd+Rds | 408 | 82.9 | 27.7 | 47.4 | 109 | 4466 | 118 | 2.44 | 0.71 |
| Ar-5-3-ox | | 476 | 126 | 49.4 | 70.0 | 170 | 11046 | 263 | 3.54 | 1.08 |
| Ar-5-5-s | Sd | 347 | 19.4 | 26.7 | 19.6 | 17.3 | 739 | 4.88 | 1.17 | 0.17 |
| Ar-5-5-ox | | 387 | 41.5 | 32.8 | 30.9 | 23.5 | 1098 | 53.6 | 1.57 | 0.51 |

Примечание: s = свежие руды (ядерные части конкреций); ох = окисленные руды (периферийные части конкреций) (рисунки 3.16, 3.2в,г); Rds = родохрозит; Sd = сидерит; † = руды с обильными Fe³⁺-(окси)гидроксидными частицами (оолитами и псевдооолитами).
Повышенные содержания Ba и Sr в карбонатных рудах обусловлено локальным присутствием Sr-содержащего барита и/или костных останков. Обогащение V и As выявлено в образцах, где сосредоточены рудные частицы. Содержания Co, Ni, U, Li и B в карбонатных рудах устойчиво низкие (таблицы 3.3, 3.5, B1).

Коричневые руды содержат малые количества MnO (до 4.48 мас. %), CaO (до 2.92 мас. %), MgO (до 1.19 мас. %) и умеренные P_2O_5 (X_{ср} = 2.53 мас. %). Содержания SiO₂, Al₂O₃ и Fe₂O₃ в них значительно варьируют и зависят от соотношения Fe-(окси)гидроксидов и силикатного материала (ферросапонита и продуктов его изменения) в конкретном образце (рисунок 3.7; таблицы 3.2, А1). В фосфор (P_2O_5) и железо (Fe₂O₃) демонстрируют значимую этих рудах положительную корреляцию ($R^2 = 0.75$, n = 9); тогда как значимых корреляций фосфора с другими компонентами не выявлено. Карты характеристического излучения Ρ демонстрируют его равномерное распределение Fe-В (окси)гидроксидных рудных частицах (рисунки 3.3ж, 3.4). Характерными В V элементами, концентрирующимися коричневых рудах являются $(X_{cp} = 250 \text{ ppm})$ и As $(X_{cp} = 662 \text{ ppm})$, что обусловлено их сорбцией на Fe-(окси)гидроксидах, слагающих оолиты [Trefry, Metz 1989; Liu et al., 2014; Smrzka et al., 2019]. Повышенные относительно PAAS содержания Zr (33.6-42.3 ppm), Th (4.50-8.93 ppm) и U (0.59-1.61 ppm) в этих рудах связаны с присутствием в них ультраустойчивых терригенных минералов (таблица 3.3). Фазовый состав и распределение компонентов в грубых (≥0.25 мм) фракциях коричневых руд подобен таковым валовых проб. В сравнении с ними, тонкие (<0.25 мм) фракции устойчиво обогащены SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, K₂O, Li, Rb, Ga, a также Zr, Th, U, поскольку наряду со слоистыми силикатами они также концентрируют терригенные минералы (рисунок 3.8; таблицы 3.6, 3.7, А.3, В.1).



Рисунок 3.8. Концентрационные профили распределения макро- и микрокомпонентов в гранулометрических фракциях коричневых руд, разрез «Аршинцево». Размер фракций (в мм): x <0.07 (A); $0.07 \le x < 0.1$ (B); $0.01 \le x < 0.25$ (C); $0.25 \le x < 0.5$ (D); $0.5 \le x < 1$ (E); $1 \le x < 3$ (F); $3 \le x < 5$ (G); $5 \le x < 10$ (H), $x \le 10$ (I).

| Фракция | SiO ₂ | TiO ₂ | Al_2O_3 | Fe ₂ O ₃ | FeO | MnO | MgO | CaO | Na ₂ O | K_2O | P_2O_5 | SO_3 | п.п.п. | Сумма |
|---------|------------------|------------------|-----------|--------------------------------|-----------|--------|--------|------|-------------------|--------|----------|--------|--------|--------|
| | | | | | | образе | ц Ar-3 | 3-3 | | | | | | |
| А | 23.16 | 0.23 | 5.45 | 43.23 | 2.16 | 2.45 | 1.21 | 1.99 | 1.31 | 0.49 | 1.94 | 0.79 | 15.71 | 100.12 |
| В | 26.89 | 0.26 | 5.79 | 42.08 | 2.08 | 1.92 | 1.22 | 1.91 | 1.33 | 0.55 | 1.66 | 0.93 | 14.27 | 100.89 |
| С | 24.83 | 0.23 | 5.52 | 45.01 | 1.98 | 1.26 | 1.16 | 1.87 | 1.18 | 0.49 | 1.69 | 0.82 | 14.79 | 100.83 |
| D | 15.05 | 0.20 | 4.80 | 55.30 | $<\!0.01$ | 1.26 | 0.96 | 1.37 | 0.89 | 0.36 | 2.16 | 0.33 | 17.14 | 99.82 |
| E | 14.26 | 0.22 | 4.65 | 57.80 | $<\!0.01$ | 2.03 | 1.02 | 1.63 | 0.89 | 0.36 | 2.18 | 0.10 | 15.38 | 100.52 |
| F | 11.86 | 0.18 | 3.95 | 59.99 | $<\!0.01$ | 2.27 | 0.95 | 1.70 | 0.80 | 0.31 | 2.45 | 0.40 | 15.73 | 100.59 |
| G | 13.14 | 0.16 | 3.64 | 56.49 | $<\!0.01$ | 2.36 | 0.98 | 2.13 | 1.07 | 0.33 | 3.43 | 0.24 | 16.45 | 100.42 |
| Н | 14.76 | 0.18 | 4.17 | 52.27 | $<\!0.01$ | 3.31 | 1.02 | 2.02 | 1.02 | 0.34 | 2.96 | 0.25 | 16.74 | 99.04 |
| Ι | 13.38 | 0.17 | 4.14 | 54.98 | $<\!0.01$ | 3.96 | 0.95 | 1.89 | 0.79 | 0.31 | 2.01 | 0.16 | 16.40 | 99.14 |
| | | | | | | образе | ц Ar-5 | 5-4 | | | | | | |
| А | 26.14 | 0.31 | 7.29 | 39.50 | 1.40 | 2.43 | 1.07 | 2.01 | 1.33 | 0.79 | 1.72 | 0.51 | 16.14 | 100.64 |
| В | 27.45 | 0.30 | 7.26 | 38.93 | 1.58 | 1.58 | 1.06 | 1.83 | 1.31 | 0.69 | 1.53 | 0.60 | 15.51 | 99.63 |
| С | 26.06 | 0.29 | 7.13 | 41.59 | 1.72 | 0.92 | 0.99 | 1.49 | 1.19 | 0.62 | 1.53 | 0.14 | 15.93 | 99.60 |
| D | 15.32 | 0.22 | 5.26 | 55.46 | 1.08 | 0.57 | 0.78 | 1.16 | 0.79 | 0.40 | 2.22 | < 0.03 | 16.72 | 99.98 |
| E | 6.15 | 0.14 | 3.26 | 68.12 | 0.47 | 0.57 | 0.62 | 1.23 | 0.55 | 0.19 | 2.90 | < 0.03 | 15.22 | 99.42 |
| F | 5.71 | 0.13 | 2.94 | 69.26 | 0.50 | 0.62 | 0.67 | 1.33 | 0.52 | 0.21 | 2.79 | < 0.03 | 15.47 | 100.15 |
| G | 6.16 | 0.12 | 2.83 | 69.99 | 1.65 | 0.72 | 0.65 | 1.34 | 0.53 | 0.20 | 2.61 | < 0.03 | 14.14 | 100.94 |
| Н | 6.49 | 0.13 | 2.92 | 67.80 | 0.92 | 0.92 | 0.63 | 1.21 | 0.59 | 0.21 | 2.50 | 0.08 | 14.83 | 99.23 |
| Ι | 7.47 | 0.14 | 3.20 | 65.20 | 0.48 | 1.51 | 0.72 | 1.68 | 0.69 | 0.24 | 2.38 | 0.08 | 15.46 | 99.25 |
| | | | | | | образе | щ Ar-9 |)-1 | | | | | | |
| А | 18.76 | 0.24 | 4.78 | 41.05 | < 0.01 | 2.23 | 0.89 | 2.65 | 1.65 | 0.48 | 1.36 | 1.18 | 23.90 | 99.17 |
| В | 25.21 | 0.26 | 6.82 | 41.05 | < 0.01 | 6.09 | 0.99 | 2.12 | 0.99 | 0.55 | 1.38 | 1.13 | 13.47 | 100.06 |
| С | 23.24 | 0.26 | 6.47 | 41.62 | < 0.01 | 4.83 | 0.91 | 2.25 | 0.81 | 0.48 | 1.50 | 0.74 | 15.88 | 99.99 |
| D | 19.75 | 0.24 | 5.95 | 47.56 | < 0.01 | 4.38 | 0.83 | 2.14 | 0.73 | 0.41 | 1.73 | 0.74 | 15.94 | 100.40 |
| E | 11.37 | 0.19 | 4.49 | 59.27 | $<\!0.01$ | 3.19 | 0.65 | 1.72 | 0.54 | 0.25 | 2.42 | 0.09 | 15.11 | 99.29 |
| F | 11.04 | 0.16 | 3.86 | 55.24 | $<\!0.01$ | 5.00 | 0.61 | 2.86 | 0.51 | 0.25 | 2.25 | 1.00 | 16.82 | 99.60 |
| G | 13.51 | 0.17 | 3.90 | 53.03 | $<\!0.01$ | 4.93 | 0.66 | 3.18 | 0.60 | 0.27 | 2.46 | 0.58 | 15.77 | 99.06 |
| Н | 14.07 | 0.16 | 3.85 | 53.35 | $<\!0.01$ | 4.89 | 0.63 | 2.48 | 0.65 | 0.25 | 2.51 | 0.46 | 16.24 | 99.54 |
| Ι | 14.40 | 0.16 | 3.71 | 52.13 | < 0.01 | 4.55 | 0.62 | 2.82 | 0.62 | 0.27 | 2.92 | 0.32 | 16.55 | 99.07 |

Таблица 3.6. Макрокомпонентный состав (в мас. %) гранулометрических фракций коричневых руд, разрез «Аршинцево» (по данным РФА).

Примечание. Размер фракций (в мм): x <0.07 (A); 0.07≤x<0.1 (B); 0.01≤x<0.25 (C); 0.25≤x<0.5 (D); 0.5≤x<1 (E); 1≤x<3 (F); 3≤x<5 (G); 5≤x<10 (H), x≤10 (I).

| Фракция | V | Со | Ni | Ga | As | Rb | Sr | Zr | Ba | Th | U |
|---------|-----|------|------|------|--------|-------|------|------|------|------|------|
| | | | | обра | азец А | r-3-3 | | | | | |
| А | 217 | 83.7 | 106 | 7.33 | 378 | 12.3 | 111 | 58.5 | 1491 | 14.0 | 1.59 |
| В | 210 | 86.5 | 106 | 7.92 | 357 | 13.5 | 118 | 66.1 | 1007 | 14.3 | 1.50 |
| С | 266 | 82.7 | 118 | 7.30 | 404 | 12.5 | 103 | 58.7 | 247 | 10.5 | 1.46 |
| D | 367 | 92.3 | 145 | 5.80 | 593 | 10.8 | 73.7 | 48.0 | 150 | 6.78 | 1.61 |
| E | 378 | 107 | 157 | 5.37 | 631 | 10.3 | 90.7 | 41.7 | 247 | 5.21 | 2.11 |
| F | 372 | 109 | 163 | 4.87 | 659 | 8.79 | 82.8 | 41.2 | 206 | 5.10 | 1.54 |
| G | 308 | 87.6 | 136 | 4.96 | 644 | 8.84 | 112 | 48.5 | 185 | 5.72 | 1.39 |
| Н | 307 | 83.9 | 124 | 5.16 | 514 | 9.25 | 153 | 39.0 | 269 | 6.19 | 1.70 |
| Ι | 400 | 107 | 164 | 5.08 | 523 | 8.58 | 107 | 46.2 | 226 | 7.47 | 2.02 |
| | | | | обра | азец А | r-5-4 | | | | | |
| А | 161 | 142 | 71.6 | 9.33 | 513 | 21.1 | 87.2 | 62.0 | 1251 | 17.1 | 1.60 |
| В | 146 | 101 | 66.5 | 10.4 | 493 | 22.0 | 80.8 | 67.4 | 779 | 17.9 | 1.72 |
| С | 184 | 51.7 | 59.9 | 10.4 | 489 | 20.9 | 65.1 | 74.5 | 259 | 17.0 | 1.90 |
| D | 288 | 43.7 | 83.7 | 6.92 | 744 | 13.7 | 42.9 | 57.6 | 115 | 9.77 | 1.60 |
| E | 409 | 49.5 | 118 | 3.45 | 1020 | 6.55 | 29.5 | 38.9 | 85.2 | 6.08 | 1.56 |
| F | 336 | 51.7 | 121 | 3.20 | 1041 | 6.26 | 33.5 | 31.0 | 85.3 | 3.84 | 1.57 |
| G | 264 | 48.2 | 112 | 3.11 | 1061 | 6.55 | 33.6 | 25.9 | 91.9 | 3.00 | 1.41 |
| Н | 267 | 41.9 | 86.8 | 3.71 | 967 | 7.67 | 44.0 | 29.8 | 110 | 4.13 | 1.33 |
| Ι | 279 | 35.4 | 81.9 | 4.02 | 944 | 7.32 | 51.7 | 35.1 | 128 | 5.53 | 1.23 |
| | | | | обра | азец А | r-9-1 | | | | | |
| А | 216 | 90.3 | 63.6 | 7.64 | 415 | 16.3 | 119 | 64.1 | 1517 | 25.9 | 1.68 |
| В | 205 | 85.1 | 61.7 | 8.08 | 398 | 17.3 | 118 | 66.5 | 1058 | 24.9 | 1.85 |
| С | 225 | 63.0 | 56.9 | 7.51 | 345 | 16.8 | 82.2 | 68.9 | 247 | 21.5 | 1.51 |
| D | 257 | 57.3 | 63.4 | 6.18 | 403 | 14.7 | 67.9 | 58.6 | 136 | 14.1 | 1.41 |
| E | 367 | 62.0 | 81.9 | 4.08 | 592 | 9.26 | 68.0 | 44.3 | 163 | 9.92 | 1.72 |
| F | 294 | 62.8 | 78.6 | 4.07 | 569 | 8.68 | 78.6 | 35.8 | 171 | 6.48 | 1.59 |
| G | 256 | 61.7 | 67.1 | 4.40 | 619 | 9.09 | 108 | 35.0 | 213 | 5.98 | 1.60 |
| Н | 261 | 63.0 | 64.3 | 4.37 | 603 | 8.77 | 109 | 35.2 | 186 | 6.59 | 1.47 |
| Ι | 246 | 59.1 | 59.0 | 4.44 | 595 | 8.68 | 122 | 31.7 | 272 | 6.37 | 1.68 |

Таблица 3.7. Микроэлементный состав (в ppm) гранулометрических фракций коричневых руд, разрез «Аршинцево» (по данным МС-ИСП).

Примечание. Размер фракций (в мм): x <0.07 (A); 0.07≤x<0.1 (B); 0.01≤x<0.25 (C); 0.25≤x<0.5 (D); 0.5≤x<1 (E); 1≤x<3 (F); 3≤x<5 (G); 5≤x<10 (H), x≤10 (I).

3.2.2. Вклад процессов грязевого вулканизма в геохимические характеристики осадков

Киммерийская эпоха явилась временем активизации грязевого вулканизма на северной окраине Эвксинского палеоводоема. В это время между Камыш-Бурунской и Катерлезской рудоносными мульдами располагалась антиклинальная структура, осложненная подводными грязевыми вулканами [Шнюков и др., 1971]. Сегодня в ее пределах сохраняют слабую активность малые грязевые вулканы Джарджава и Солдатско-Слободской, твердые выбросы которых содержат оолиты и псевдооолиты. Элементами-маркерами участия грязевулканических флюидов в процессах седиментации являются В и Li [Kopf, 2002]. В грязевулканических выбросах они демонстрируют согласованное поведение, при этом концентрации бора во флюидах на порядок выше. Продуктам выбросов грязевых вулканов Керченского полуострова присуще резкое обогащение В при умеренных содержаниях Li [Sokol et al., 2019]. При наличии вклада подводных грязевых вулканов в общий геохимический фон киммерийской седиментации осадков эта особенность должна была сохраниться.

Стабильно низкие концентрации В (коричневые руды – 10.5 ppm, карбонатные руды – 10.9 ppm, понтийский известняк – 8.87 ppm, в среднем) и Li (13 ppm, 12.7 ppm и 4.81 ppm, в среднем, соответственно) во всех типах пород разреза «Аршинцево» (таблица В.1) указывают на отсутствие поступления грязевулканических флюидов во время их седиментации. На бинарных диаграммах Li-Al₂O₃, Li-TiO₂, Li-Nb и Li-Zr точки составов валовых проб коричневых руд и их гранулометрических фракций образуют четкие линейные тренды ($R^2 = 0.63-0.90$) (рисунок 3.9). Максимальные количества Li были обнаружены в тонких фракциях коричневых руд (10.2-15.4 ppm), что обусловлено вхождением Li в слоистые силикаты, концентрирующиеся в тонких фракциях (таблица А.3). Сообща, эти особенности указывают на связь Li, Al Ti, Nb и Zr с глинисто-песчаным

77



Рисунок 3.9. Точки составов валовых проб коричневых руд и выделенных из них гранулометрических фракций на графиках в координатах Li – Al₂O₃ (a), Li – TiO₂ (б), Li – Nb (в), Li – Zr (г). 1 – валовые пробы, 2 – грубые (≥0.25 мм) фракции, 3 – тонкие (<0.25 мм) фракции.

материалом осадков, и не выявляют усложнения единого тренда под влиянием иных процессов.

3.3. Характеристика распределения REE и Y в породах, рудах и их гранулометрических фракциях

Концентрации ∑REE и Y в понтийском известняке, базальном рудном горизонте, а также самих рудах и их гранулометрических фракциях приведены в таблицах 3.8-3.10. Для того, чтобы получить представление о характере накопления REE в рудах и их составляющих, были построены (REE+Y)_N спектры, нормированные на постархейский австралийский глинистый сланец (PAAS) [Taylor, McLennan, 1985] (рисунок 3.10).

Понтийский известняк и базальный рудный горизонт значительно обеднены ΣREE (X_{cp} = 57.6 ppm и 34.6 ppm соответственно) относительно PAAS $(\Sigma REE = 183 \text{ ppm})$ (таблица 3.8). Эти породы демонстрируют лишь незначительное обогащение MREE ($Gd_N/La_N = 1.11$ и ~1.30 в среднем, соответственно) и минимальное HREE (Yb_N/La_N = 0.43 и ~0.70 в среднем, соответственно) (рисунок 3.10a). В образцах базального рудного горизонта обнаружена сильная положительная аномалия Eu^* ($X_{cp} = 2.38$). Содержание $\sum REE$ в свежих карбонатных рудах ниже, чем в PAAS (X_{cp} = 103 ppm), но оно приближается к последнему в окисленных корках карбонатных будин и конкреций (X_{cp} = 178 ppm) (таблица 3.9). Карбонатным рудам присуще обогащение MREE (Gd_N/La_N = 1.96-2.61) при умеренном содержании HREE ($Yb_N/La_N = 0.93-1.57$). Все спектры (REE+Y)_N карбонатных руд демонстрируют выраженную положительную Eu* и значимую отрицательную Ү* аномалии (рисунок 3.10а,в).

Концентрации ∑REE в валовых пробах *коричневых руд* и их грубых фракциях (≥0.25 мм) заметно превышают таковое в PAAS (X_{cp} = 400 ppm и 405 ppm соответственно), достигая максимума (X_{cp} = 858 ppm) в тонких (<0.25 мм) фракциях (таблицы 3.8, 3.10). Корреляционный анализ не выявил зависимости

| Таблица 3.8. | Содержания | REE и Y | (в ррт) в | валовых проб | ах киммерийских | с осадочных | железных | руд и | понтийских | известняков, | разрез |
|--------------|--------------|---------|-----------|--------------|-----------------|-------------|----------|-------|------------|--------------|--------|
| «Аршинцево» | (по данным] | МС-ИСП) | | | | | | | | | |

| Образец | Тип руд | Y | La | Ce | Pr | Nd | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Но | Er | Tm | Yb | Lu | ΣREE | Ce* | Y* | Yb _N /La _N | Gd _N /La _N | Y_N/Ho_N |
|-----------|---------------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|----------------------------------|----------------------------------|------------|
| Осадочны | е железные ру | уды | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Ar-3-1 | карбонатные | 35.9 | 54.0 | 99.4 | 15.3 | 61.0 | 13.7 | 3.21 | 14.4 | 1.89 | 11.1 | 2.02 | 5.39 | 0.73 | 4.24 | 0.55 | 287 | 0.75 | 0.60 | 1.06 | 2.19 | 0.65 |
| Ar-3-3 | коричневые | 49.6 | 76.8 | 173 | 24.2 | 97.9 | 21.1 | 4.80 | 21.2 | 2.68 | 15.6 | 2.82 | 7.53 | 1.00 | 5.95 | 0.78 | 455 | 0.84 | 0.59 | 1.05 | 2.26 | 0.65 |
| Ar-3-4 | карбонатные | 29.3 | 45.2 | 85.9 | 12.8 | 51.4 | 11.5 | 2.61 | 11.7 | 1.52 | 8.86 | 1.61 | 4.37 | 0.57 | 3.41 | 0.45 | 242 | 0.78 | 0.62 | 1.02 | 2.12 | 0.67 |
| Ar-3-4/1 | карбонатные | 37.2 | 52.8 | 101 | 15.3 | 60.9 | 13.9 | 3.26 | 14.6 | 1.92 | 11.3 | 2.03 | 5.43 | 0.74 | 4.32 | 0.57 | 288 | 0.76 | 0.62 | 1.11 | 2.27 | 0.67 |
| Ar-4-1 | коричневые | 43.7 | 67.9 | 133 | 19.7 | 79.4 | 17.9 | 4.02 | 18.0 | 2.31 | 13.6 | 2.44 | 6.69 | 0.89 | 5.22 | 0.69 | 372 | 0.79 | 0.60 | 1.04 | 2.17 | 0.66 |
| Ar-5-1 | карбонатные | 17.6 | 23.9 | 49.1 | 6.35 | 26.0 | 5.59 | 1.81 | 6.06 | 0.77 | 4.71 | 0.86 | 2.45 | 0.33 | 1.90 | 0.25 | 130 | 0.92 | 0.70 | 1.08 | 2.08 | 0.75 |
| Ar-5-3 | карбонатные | 23.3 | 33.0 | 67.0 | 8.73 | 36.0 | 7.82 | 3.73 | 8.44 | 1.06 | 6.31 | 1.19 | 3.25 | 0.44 | 2.50 | 0.34 | 180 | 0.92 | 0.68 | 1.03 | 2.10 | 0.72 |
| Ar-5-4 | коричневые | 43.9 | 67.5 | 123 | 19.4 | 78.5 | 17.4 | 3.91 | 17.2 | 2.27 | 13.7 | 2.47 | 6.65 | 0.91 | 5.43 | 0.71 | 359 | 0.74 | 0.60 | 1.09 | 2.09 | 0.65 |
| Ar-6-1 | коричневые | 47.5 | 77.3 | 139 | 22.6 | 91.3 | 19.9 | 4.49 | 19.5 | 2.52 | 14.7 | 2.66 | 7.06 | 0.97 | 5.52 | 0.72 | 408 | 0.72 | 0.60 | 0.97 | 2.07 | 0.66 |
| Ar-7-1 | коричневые | 36.0 | 58.1 | 97.4 | 15.9 | 65.2 | 13.9 | 3.43 | 13.9 | 1.78 | 10.5 | 1.94 | 5.26 | 0.69 | 3.98 | 0.52 | 292 | 0.73 | 0.63 | 0.93 | 1.96 | 0.68 |
| Ar-7-2 | коричневые | 38.9 | 67.0 | 117 | 18.8 | 77.0 | 16.7 | 3.71 | 16.1 | 2.13 | 12.5 | 2.26 | 6.02 | 0.80 | 4.68 | 0.61 | 345 | 0.74 | 0.58 | 0.95 | 1.97 | 0.63 |
| Ar-8-1 | коричневые | 44.5 | 74.0 | 132 | 21.7 | 87.3 | 19.4 | 4.42 | 18.9 | 2.54 | 14.8 | 2.63 | 6.99 | 0.96 | 5.58 | 0.72 | 392 | 0.71 | 0.57 | 1.02 | 2.09 | 0.62 |
| Ar-9-1 | коричневые | 59.5 | 82.6 | 141 | 24.7 | 99.6 | 21.8 | 4.97 | 21.6 | 2.89 | 17.2 | 3.18 | 8.66 | 1.17 | 6.72 | 0.89 | 437 | 0.67 | 0.64 | 1.10 | 2.14 | 0.69 |
| Ar-10-1 | коричневые | 48.3 | 80.7 | 161 | 22.8 | 93.0 | 20.2 | 4.62 | 20.1 | 2.63 | 15.4 | 2.79 | 7.54 | 0.99 | 5.68 | 0.74 | 438 | 0.84 | 0.59 | 0.95 | 2.04 | 0.64 |
| Ar-11-1 | коричневые | 47.6 | 74.1 | 131 | 20.9 | 86.5 | 19.4 | 4.42 | 19.7 | 2.59 | 15.2 | 2.71 | 7.32 | 0.97 | 5.64 | 0.73 | 391 | 0.75 | 0.59 | 1.03 | 2.18 | 0.64 |
| Базальны | й рудный гор | изонт | Г | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Ar-12-3-1 | | 3.47 | 6.85 | 12.6 | 1.55 | 6.24 | 1.15 | 0.89 | 1.07 | 0.13 | 0.78 | 0.15 | 0.45 | 0.06 | 0.39 | 0.06 | 32.4 | 0.95 | 0.80 | 0.77 | 1.28 | 0.84 |
| Ar-12-3-2 | | 3.22 | 6.66 | 13.0 | 1.56 | 6.28 | 1.18 | 0.34 | 1.13 | 0.13 | 0.81 | 0.16 | 0.47 | 0.06 | 0.39 | 0.06 | 32.2 | 0.97 | 0.70 | 0.79 | 1.39 | 0.72 |
| Ar-12-3-3 | | 3.79 | 8.53 | 17.2 | 2.11 | 8.50 | 1.53 | 0.53 | 1.35 | 0.16 | 0.96 | 0.18 | 0.53 | 0.07 | 0.43 | 0.06 | 42.1 | 0.95 | 0.73 | 0.68 | 1.30 | 0.77 |
| Ar-12-8 | | 2.63 | 6.61 | 13.3 | 1.60 | 6.21 | 1.15 | 0.27 | 0.97 | 0.12 | 0.70 | 0.13 | 0.38 | 0.05 | 0.31 | 0.05 | 31.8 | 0.93 | 0.70 | 0.64 | 1.20 | 0.77 |
| Понтийск | ий известняк | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Ar-13-1 | | 4.83 | 13.0 | 23.9 | 2.87 | 11.4 | 1.81 | 0.38 | 1.76 | 0.18 | 1.05 | 0.20 | 0.54 | 0.07 | 0.41 | 0.06 | 57.6 | 0.96 | 0.84 | 0.43 | 1.11 | 0.88 |

 $\Pi pumeuanue:$ Ce^{*} = Ce_N / (2Pr_N - Nd_N); Y^{*} = Y_N / (¹/₂ Dy_N + ¹/₂ Ho_N) [Bolhar et al., 2004]. Подстрочный индекс «N» обозначает величину, нормализованную на постархейский австралийский глинистый сланец (PAAS) [Taylor, McLennan, 1985].

| Sample | Y | Y | La | Ce | Pr | Nd | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Но | Er | Tm | Yb | Lu | ΣREE | Ce* | Y* | Yb _N /La _N | Gd _N /La _N |
|---------|-------|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|----------------------------------|----------------------------------|
| Ar-3-1- | s† 32 | 2.0 | 47.8 | 88.9 | 13.6 | 54.8 | 12.2 | 2.87 | 13.0 | 1.67 | 10.0 | 1.78 | 4.88 | 0.65 | 3.74 | 0.49 | 256 | 0.76 | 0.60 | 1.06 | 2.23 |
| Ar-3-1- | ox 40 |).2 | 56.1 | 105 | 16.0 | 64.5 | 14.6 | 3.39 | 15.4 | 2.02 | 12.0 | 2.18 | 5.93 | 0.80 | 4.56 | 0.62 | 303 | 0.77 | 0.63 | 1.10 | 2.25 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Ar-3-2- | s 3. | 69 | 7.53 | 17.5 | 1.81 | 7.02 | 1.44 | 0.40 | 1.38 | 0.17 | 1.03 | 0.19 | 0.52 | 0.08 | 0.42 | 0.06 | 39.5 | 1.08 | 0.67 | 0.76 | 1.50 |
| Ar-3-2- | ox 22 | 2.6 | 18.1 | 45.8 | 4.91 | 20.2 | 4.90 | 1.27 | 6.17 | 0.85 | 5.46 | 1.09 | 3.13 | 0.43 | 2.64 | 0.36 | 115 | 1.11 | 0.74 | 1.98 | 2.79 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Ar-5-1- | s 3. | 79 | 7.28 | 14.3 | 1.65 | 6.43 | 1.28 | 0.32 | 1.32 | 0.15 | 0.89 | 0.16 | 0.43 | 0.06 | 0.33 | 0.05 | 34.7 | 0.98 | 0.79 | 0.61 | 1.49 |
| Ar-5-1- | ox 23 | 3.2 | 34.6 | 72.7 | 9.53 | 39.0 | 8.57 | 4.51 | 8.97 | 1.16 | 6.99 | 1.28 | 3.54 | 0.47 | 2.71 | 0.37 | 194 | 0.91 | 0.62 | 1.06 | 2.13 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Ar-5-2- | s 10 |).3 | 18.2 | 45.6 | 4.63 | 18.7 | 3.75 | 0.97 | 3.88 | 0.46 | 2.81 | 0.51 | 1.40 | 0.18 | 1.08 | 0.15 | 102 | 1.15 | 0.68 | 0.80 | 1.75 |
| Ar-5-2- | ox 16 | 5.3 | 26.9 | 64.9 | 6.61 | 27.0 | 5.40 | 1.37 | 5.72 | 0.69 | 4.06 | 0.77 | 2.14 | 0.28 | 1.59 | 0.22 | 148 | 1.16 | 0.73 | 0.80 | 1.74 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Ar-5-3- | s 16 | 5.4 | 28.0 | 56.2 | 7.23 | 29.4 | 6.11 | 1.86 | 6.35 | 0.77 | 4.57 | 0.82 | 2.24 | 0.29 | 1.77 | 0.23 | 146 | 0.92 | 0.67 | 0.86 | 1.86 |
| Ar-5-3- | ox 29 | 9.5 | 41.3 | 84.5 | 11.1 | 45.4 | 9.86 | 3.38 | 10.4 | 1.33 | 8.13 | 1.51 | 4.14 | 0.56 | 3.31 | 0.44 | 225 | 0.90 | 0.67 | 1.09 | 2.06 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Ar-5-5- | s 3. | 39 | 7.12 | 16.4 | 1.67 | 6.62 | 1.26 | 0.34 | 1.26 | 0.15 | 0.91 | 0.16 | 0.46 | 0.06 | 0.39 | 0.05 | 36.9 | 1.13 | 0.70 | 0.74 | 1.45 |
| Ar-5-5- | ox 10 |).3 | 16.5 | 36.6 | 3.83 | 15.5 | 3.08 | 0.79 | 3.22 | 0.40 | 2.35 | 0.44 | 1.21 | 0.16 | 0.92 | 0.13 | 85.1 | 1.12 | 0.81 | 0.75 | 1.60 |

Таблица 3.9. Содержания REE и Y (в ppm) в свежих и окисленных карбонатных рудах, разрез «Аршинцево» (по данным МС-ИСП).

Примечание: s = свежие руды (ядерные части конкреций); ox = окисленные руды (периферийные части конкреций) (рисунки 3.16, 3.2в,г); \dagger = руды с обильными Fe³⁺-(окси)гидроксидными частицами (оолитами и псевдооолитами). Ce^{*} = Ce_N / (2Pr_N - Nd_N); Y^{*} = Y_N / ($\frac{1}{2}$ Dy_N + $\frac{1}{2}$ Ho_N) [Bolhar et al., 2004]. Подстрочный индекс «N» обозначает величину, нормализованную на постархейский австралийский глинистый сланец (PAAS) [Taylor, McLennan, 1985].

| | Фракция | Y | La | Ce | Pr | Nd | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu | ΣREE | Ce* | Y* | Yb _N /La _N | Gd _N /La _N | Y _N /Ho _N |
|-------------|---------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|----------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|
| | А | 73.3 | 129 | 299 | 40.6 | 166 | 36.3 | 8.35 | 34.9 | 4.37 | 24.5 | 4.22 | 11.0 | 1.41 | 7.89 | 1.00 | 769 | 0.87 | 0.57 | 0.83 | 2.22 | 0.64 |
| ~ | В | 73.8 | 145 | 336 | 45.5 | 185 | 40.0 | 9.08 | 37.3 | 4.58 | 25.3 | 4.27 | 10.9 | 1.38 | 7.74 | 0.96 | 853 | 0.87 | 0.56 | 0.72 | 2.11 | 0.63 |
| ά. | С | 66.5 | 124 | 281 | 38.5 | 157 | 33.8 | 7.60 | 32.3 | 3.90 | 22.2 | 3.77 | 9.63 | 1.27 | 7.01 | 0.90 | 723 | 0.86 | 0.58 | 0.77 | 2.14 | 0.65 |
| Ar- | D | 53.8 | 84.4 | 188 | 25.8 | 107 | 23.2 | 5.29 | 22.6 | 2.89 | 17.1 | 3.02 | 8.27 | 1.09 | 6.42 | 0.85 | 496 | 0.88 | 0.59 | 1.03 | 2.20 | 0.65 |
| Ц | E | 51.5 | 77.9 | 164 | 22.3 | 91.5 | 20.1 | 4.59 | 20.1 | 2.66 | 16.0 | 2.91 | 7.93 | 1.07 | 6.39 | 0.86 | 438 | 0.88 | 0.60 | 1.11 | 2.12 | 0.65 |
| a 3(| F | 53.1 | 72.3 | 151 | 20.7 | 85.2 | 19.1 | 4.43 | 19.5 | 2.64 | 16.0 | 2.97 | 8.22 | 1.13 | 6.60 | 0.89 | 411 | 0.87 | 0.61 | 1.24 | 2.21 | 0.66 |
| op | G | 53.9 | 75.8 | 158 | 21.7 | 88.4 | 19.9 | 4.60 | 20.3 | 2.72 | 16.3 | 3.00 | 8.27 | 1.13 | 6.54 | 0.87 | 428 | 0.86 | 0.61 | 1.17 | 2.20 | 0.66 |
| 0 | Н | 56.9 | 79.4 | 161 | 22.5 | 93.0 | 20.8 | 4.77 | 21.1 | 2.79 | 16.7 | 3.08 | 8.37 | 1.12 | 6.46 | 0.86 | 442 | 0.86 | 0.63 | 1.10 | 2.18 | 0.68 |
| | Ι | 58.8 | 81.4 | 166 | 24.1 | 99.6 | 22.9 | 5.28 | 22.6 | 3.03 | 18.1 | 3.26 | 8.85 | 1.18 | 7.04 | 0.91 | 464 | 0.83 | 0.61 | 1.17 | 2.28 | 0.66 |
| | А | 76.7 | 164 | 345 | 52.2 | 213 | 46.5 | 10.6 | 42.5 | 5.17 | 27.8 | 4.53 | 11.1 | 1.37 | 7.39 | 0.89 | 932 | 0.78 | 0.54 | 0.61 | 2.12 | 0.62 |
| | В | 85.2 | 188 | 394 | 60.1 | 244 | 53.6 | 12.0 | 48.3 | 5.72 | 30.4 | 4.95 | 11.9 | 1.47 | 7.73 | 0.92 | 1063 | 0.77 | 0.55 | 0.56 | 2.11 | 0.63 |
| 5-4 | С | 89.7 | 205 | 425 | 65.8 | 266 | 59.1 | 13.1 | 52.5 | 6.19 | 32.6 | 5.19 | 12.4 | 1.50 | 7.87 | 0.96 | 1153 | 0.76 | 0.54 | 0.52 | 2.10 | 0.63 |
| Ar- | D | 62.7 | 125 | 253 | 39.7 | 162 | 35.5 | 7.93 | 32.1 | 4.02 | 22.0 | 3.67 | 9.28 | 1.19 | 6.64 | 0.82 | 703 | 0.75 | 0.55 | 0.72 | 2.11 | 0.63 |
| Ц | E | 45.2 | 58.5 | 110 | 17.3 | 70.6 | 15.7 | 3.63 | 15.9 | 2.22 | 13.9 | 2.60 | 7.25 | 0.98 | 5.97 | 0.81 | 325 | 0.75 | 0.60 | 1.38 | 2.23 | 0.64 |
| a36 | F | 41.9 | 48.7 | 93.6 | 14.3 | 58.6 | 13.2 | 3.06 | 13.9 | 1.97 | 12.4 | 2.34 | 6.70 | 0.94 | 5.62 | 0.76 | 276 | 0.78 | 0.62 | 1.56 | 2.34 | 0.66 |
| op | G | 38.5 | 42.5 | 90.0 | 12.5 | 50.7 | 11.7 | 2.74 | 12.5 | 1.78 | 11.2 | 2.13 | 6.01 | 0.83 | 5.09 | 0.68 | 250 | 0.85 | 0.63 | 1.62 | 2.41 | 0.66 |
| 0 | Η | 41.2 | 57.7 | 114 | 16.9 | 69.6 | 15.4 | 3.60 | 15.4 | 2.12 | 12.8 | 2.35 | 6.51 | 0.89 | 5.28 | 0.7 | 323 | 0.81 | 0.60 | 1.24 | 2.19 | 0.64 |
| | Ι | 43.9 | 69.8 | 136 | 20.2 | 83.2 | 18.2 | 4.22 | 17.6 | 2.36 | 13.8 | 2.48 | 6.73 | 0.89 | 5.25 | 0.68 | 381 | 0.81 | 0.60 | 1.02 | 2.07 | 0.65 |
| | А | 57.9 | 145 | 252 | 44.1 | 176 | 38.1 | 8.47 | 32.8 | 3.98 | 21.6 | 3.49 | 8.52 | 1.07 | 5.94 | 0.72 | 742 | 0.66 | 0.53 | 0.55 | 1.85 | 0.61 |
| _ | В | 59.2 | 155 | 269 | 47.0 | 185 | 39.8 | 8.76 | 34.0 | 4.12 | 22.3 | 3.56 | 8.55 | 1.08 | 5.98 | 0.71 | 785 | 0.65 | 0.52 | 0.52 | 1.80 | 0.61 |
| 6 | С | 55.1 | 136 | 232 | 42.0 | 170 | 36.5 | 7.99 | 31.4 | 3.83 | 20.7 | 3.31 | 8.09 | 1.02 | 5.53 | 0.67 | 699 | 0.65 | 0.53 | 0.55 | 1.89 | 0.61 |
| Ar- | D | 45.1 | 95.3 | 162 | 29.4 | 118 | 25.6 | 5.61 | 22.5 | 2.87 | 15.8 | 2.64 | 6.79 | 0.87 | 4.95 | 0.64 | 493 | 0.64 | 0.55 | 0.70 | 1.94 | 0.63 |
| Ħ | E | 40.8 | 58.1 | 96.9 | 17.6 | 70.4 | 15.9 | 3.68 | 15.6 | 2.19 | 13.2 | 2.36 | 6.51 | 0.89 | 5.32 | 0.71 | 309 | 0.64 | 0.58 | 1.24 | 2.20 | 0.63 |
| a36 | F | 42.3 | 58.7 | 102 | 17.2 | 69.9 | 15.6 | 3.61 | 15.6 | 2.13 | 13.1 | 2.39 | 6.57 | 0.89 | 5.27 | 0.69 | 314 | 0.70 | 0.60 | 1.22 | 2.18 | 0.65 |
| Q | G | 51.9 | 76.8 | 130 | 21.4 | 86.3 | 18.8 | 4.30 | 18.8 | 2.6 | 15.7 | 2.88 | 7.92 | 1.08 | 6.32 | 0.83 | 394 | 0.71 | 0.61 | 1.11 | 2.01 | 0.66 |
| 0 | Н | 48.9 | 81.2 | 138 | 22.6 | 91.2 | 19.7 | 4.42 | 19.0 | 2.54 | 15.4 | 2.81 | 7.65 | 1.03 | 6.10 | 0.80 | 412 | 0.71 | 0.59 | 1.02 | 1.92 | 0.64 |
| | Ι | 62.9 | 82.9 | 140 | 23.1 | 94.2 | 20.5 | 4.71 | 20.9 | 2.85 | 17.5 | 3.33 | 9.25 | 1.26 | 7.26 | 0.96 | 429 | 0.72 | 0.66 | 1.19 | 2.07 | 0.69 |

Таблица 3.10. Содержания REE и Y (в ppm) в гранулометрических фракциях коричневых руд, разрез «Аршинцево» (по данным МС-ИСП).

 Π римечание. Размер фракций (в мм): x <0.07 (A); 0.07 \leq x<0.1 (B); 0.01 \leq x<0.25 (C); 0.25 \leq x<0.5 (D); 0.5 \leq x<1 (E); 1 \leq x<3 (F); 3 \leq x<5 (G); 5 \leq x<10 (H), x \leq 10 (I). Ce* = Ce_N / (2Pr_N - Nd_N); Y* = Y_N / ($\frac{1}{2}$ Dy_N + $\frac{1}{2}$ Ho_N) [Bolhar et al., 2004]. Подстрочный индекс «N» обозначает величину, нормализованную на постархейский австралийский глинистый сланец (PAAS) [Taylor, McLennan, 1985].



Рисунок 3.10. РААЅ-нормализованные [Taylor, McLennan, 1985] (REE+Y)_N спектры коричневых и карбонатных руд и их компонентов, разрез «Аршинцево». (а) Валовые пробы киммерийских железных руд и понтийских известняков: 1 – коричневые руды, 2 – карбонатные руды, 3 – базальный рудный горизонт, 4 – понтийский известняк. (б) Гранулометрические фракции рыхлых и слабосцементированных коричневых руд: 1 – тонкие (<0.25 мм), 2 – грубые (≥0.25 мм). (в) Компоненты Fe-Mn карбонатных руд: 1 – свежие сидеритовые (± Mn-сидерит) руды, 2 – свежие родохрозитовые руды, 3 – окисленные разности Fe-Mn карбонатных руд.

между содержанием \sum REE и концентрацией P₂O₅ в валовых пробах коричневых руд и их гранулометрических фракциях. Для валовых проб и грубых фракций коричневых руд характерны умеренные корреляции между \sum REE и Fe₂O₃ (R² \approx 0.45, отрицательная) и между \sum REE и Al₂O₃ (R² \approx 0.45, положительная). Для тонких фракций соответствующие коэффициенты детерминации достигают величин 0.52 и 0.69. Коричневые руды и их грубые фракции характеризуются сопоставимыми с карбонатными рудами величинами Yb_N/La_N = 0.70-1.61 и значимым обогащением MREE (Gd_N/La_N = 1.92-2.41). Все спектры распределения (REE+Y)_N в валовых пробах и грубых фракциях коричневых руд демонстрируют отрицательные аномалии – сильную Y* (0.33-0.64) и умеренную Ce* (0.67-0.84) (рисунок 3.10a,6). Спектры распределения (REE+Y)_N в тонких фракциях коричневых руд обладают комплексом индивидуальных особенностей. Они существенно обогащены LREE (Yb_N/La_N = 0.52-0.83) и MREE (Gd_N/La_N = 1.80-2.22) относительно PAAS, и также демонстрируют отчетливую отрицательную аномалию Y* (0.52-0.58).

3.4. Характеристика фаз-концентраторов REE и Y в осадках

В виду растущей потребности мировой индустрии в редкоземельных элементах [Hatch, 2012; Hu, 2012; Wübbeke, 2013], в последние годы сформировался устойчивый интерес к определению REE потенциала нетрадиционных типов минерального сырья, одним из которых являются оолитовые железные руды [Chakhmouradian, Wall, 2012; Emsbo et al., 2015; Rudmin et al., 2019, 2020a,6; Некипелова и др., 2021; 2022]. Ряд исследований выявил устойчивые корреляционные связи между содержанием Ca, P и ∑REE [Baioumy et al., 2017; Garnit, Bouhlel, 2017] в оолитовых железных рудах, что заставляет рассматривать фосфаты как важные минеральные депо REE.

В керченских железных рудах типичными минералами-концентраторами Р выступают не минералы группы апатита, а многочисленные фосфаты Fe: вивианит

 $(Fe^{2+}_{3}(PO_{4})_{2} \cdot 8H_{2}O)$ и его производные (продукты неполного окисления – метавивианит ($Fe^{2+}_{3-x}Fe^{3+}_{x}(PO_{4})(OH)_{x} \cdot (8-x)H_{2}O$), т.н. керчениты (α -, β -, γ -), босфорит полностью окисленный сантабарбараит И а также др., $(Fe^{3+}_{3}(PO_{4})_{2}(OH)_{3}\cdot 5H_{2}O)),$ смешанные Ca-Fe(Mg,Mn) фосфаты: И анапаит $(Ca_2Fe^{2+}(PO_4)_2 \cdot 4H_2O),$ месселит $(Ca_2(Fe,Mn)(PO_4)_2 \cdot 2H_2O),$ коллинсит (Ca₂(Fe,Mg)(PO₄)₂ · 2H₂O) и митридатит (Ca₂Fe³⁺₃(PO₄)₂ · 3H₂O) [Chukanov, 2005; Тищенко, 2015]. Эти фосфаты – своеобразные минералогические символы керченских Fe руд, a ИХ образцы являются ценными предметами коллекционирования [Chukanov, 2005]. Согласно представлениям [Малаховский, 1956; Юрк и др., 1960; Шнюков, 1965] вивианит и анапаит возникали в процессах диагенеза и катагенеза рудного осадка. Несмотря на длительную историю изучения, их геохимические характеристики и тенденции аккумуляции микроэлементов до сих пор по существу остаются не охарактеризованными.

Иные аутигенные фазы-концентраторы REE в осадочных породах различного генезиса, например, алюмосиликаты REE [Rasmussen, 1996; Rasmussen et al., 1998; Pe-Piper, Dolansky, 2005], в них обнаружены не были. Среди акцессорных минералов в керченских рудах были отмечены монацит, ксенотим, циркон и апатиты с низкими содержаниями REE и Y (таблица 3.11). В нижеследующих разделах 3.4.1-3.4.2 охарактеризованы тенденции аккумуляции ∑REE+Y во всех указанных минералах.

3.4.1. Фосфаты Ca-Fe²⁺ и Fe²⁺

В разрезе «Аршинцево» анапаит сосредоточен в протяженных (до 1 м) субпараллельных трещинах средней мощности 1-1.5 см, расположенных на границе горизонтов Ar-4 и Ar-5 и в верхах горизонта Ar-5. Минерал образует прозрачные зеленые или голубовато-зеленые расщепленные таблитчатые кристаллы (0.2-2 мм), друзы, иногда сферолиты размером до 1 см (рисунок 3.11), которые инкрустируют стенки открытых трещин (рисунок 3.12). Друзы и сростки

| Минотол | Частота |
|--|---------------|
| минерал | встречаемости |
| Оксиды | |
| Кварц SiO ₂ | • |
| Ильменит FeTiO ₃ | • |
| Магнетит FeFe ₂ O ₄ | 0 |
| Полиморфы ТіО2 (анатаз, рутил, брукит) | 0 |
| Шпинель MgAl ₂ O ₄ | 0 |
| Силикаты | |
| Плагиоклаз (Na,Ca)Al(Al,Si)(Si ₂ O ₈) | • |
| Микроклин (± ортоклаз) KAlSi ₃ O ₈ | • |
| Биотит K(Mg,Fe ²⁺ ,Al,Fe ³⁺) ₂₋₃ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₂ | 0 |
| Диопсид CaMg(Si ₂ O ₆) | |
| Кордиерит Mg ₂ Al ₃ (AlSi ₅ O ₁₈) | 0 |
| Мусковит $KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$ | 0 |
| Полиморфы Al ₂ SiO ₅ (андалузит, кианит, силлиманит) | 0 |
| Роговая обманка (Ca,Na,K) ₂₋₃ (Mg,Fe ²⁺ ,Fe ³⁺ ,Al) ₅ (Si ₆ (Si,Al) ₂ O ₂₂)(OH,F) ₂ | 0 |
| Ставролит FeAl ₄ (SiO ₄) ₂ O ₂ (OH) ₂ | 0 |
| Титанит CaTi(SiO ₄)O | 0 |
| Турмалин Na(Fe,Al,Li) ₃ Al ₆ (BO ₃) ₃ (Si ₆ O ₁₈)(OH) ₄ | |
| Циркон ZrSiO4 | 0 |
| Цоизит $Ca_2Al_3(Si_2O_7)(SiO_4)O(OH)$ | 0 |
| Эпидот $Ca_2Al_2Fe^{3+}(SiO_4)(Si_2O_7)O(OH)$ | 0 |
| Фосфаты | |
| Минералы группы апатита Ca5(PO4)3(Cl,F,OH) | 0 |
| Монацит (LREE,Th)(PO ₄) | * |
| Ксенотим (Y,HREE)(PO ₄) | * |

Таблица 3.11. Аллотигенные минералы керченских железорудных месторождений по [Юрк и др., 1960; Шнюков, 1965; Андреева, 1984] с добавлениями автора.

Примечание: ■ – породообразующий минерал, ● – второстепенный минерал, ○ – акцессорный минерал, * - единичные находки.



Рисунок 3.11. Облик анапаита из коричневых руд, разрез «Аршинцево». Оптические фотографии (а-в) и изображение в обратно рассеянных электронах (г). **(а-в)** Сростки прозрачных расщепленных кристаллов анапаита травяного (а), голубовато-зеленого (б) и серо-зеленого (в) оттенков. **(г)** Субпараллельные индивиды расщепленного кристалла. Апр = анапаит.



Рисунок 3.12. Минералы, ассоциирующие с анапаитом. Изображения в обратно рассеянных электронах. (а) Строение зальбандов анапаитовой жилы. Тонкозернистый агрегат сидерита цементирует Fe³⁺-(окси)гидроксидные оолиты. (б) Сферолиты сидерита, инкрустирующие грани кристаллов анапаита. (в) Расщепленный кристалл барита в железистой рубашке. (г) Незакономерный сросток таблитчатых, пластинчатых и копьевидных кристаллов марказита. Апр = анапаит; Brt = барит; Fe-oxhd = Fe³⁺-(окси)гидроксиды; Mrc = марказит; Sd = сидерит.

кристаллов находятся на подложке из сидерита и/или Fe-(окси)гидроксидных оолитов (рисунок 3.12а). Из этого следует, что анапаит кристаллизовался после консолидации и растрескивания рудного осадка. Поверхности кристаллов анапаита иногда инкрустированы сидеритом, баритом и марказитом (рисунок 3.12б-г). Ассоциация анапаита как с сульфатами, и так и с сульфидами указывает на то, что его формирование шло в умеренно восстановительной обстановке [Wasmund et al., 2017]. Состав анапаита близок к стехиометрии: (Ca_{1.96-2.00})(Fe_{0.85-0.96}Mg_{0.01-0.19}Mn_{0.00-0.03})(P_{1.99-2.00}S_{0.00-0.01})O₈ · 4H₂O) (таблица 3.12).

Единичные агрегаты вивианита встречены в верхней части разреза горизонтов Ar-3 и Ar-4. Минерал образует сростки (до 2-4 см) прозрачных зеленых пластинчатых кристаллов (0.5-10 мм) внутри раковин двустворчатых моллюсков, а также радиально-лучистые агрегаты в руде. Со временем, вследствие частичного окисления железа, цвет минерала может изменяться на индигово-синий вплоть до черного (рисунок 3.13). Вивианиты обычно содержат значительные количества MnO (до 5.3 мас. %), CaO (до 4.4 мас. %), MgO (до 3.8 мас. %). Диапазон составов изученных нами вивианитов из керченских руд: (Fe_{2.35-2.98}Mg_{0.00-0.33}Mn_{0.00-0.36}Ca_{0.00-0.21})P_{1.99-2.01}O₈ · 8H₂O) (таблица 3.12). Рассеянного тонкозернистого вивианита или других Fe²⁺-фосфатов в рудах Камыш-Бурунской мульды нами не обнаружено.

По данным ЛА-ИСП-МС анапаит и вивианит содержат небольшое количество микропримесей. Анапаит содержит (X_{cp} , n = 22, в ppm): Si – более 1000, Sr– 426, Na – 151, Ba – 19.1, Se – 5.84, As – 4.63, Zn – 0.29, V – 0.05. Содержания микропримесей в вивианите составляют (X_{cp} , n = 30, в ppm): Na – более 4000, Si – более 1000, K – 186, Sr – 74.7, Ba – 18.6, Co –18.1, Ni – 10.8, As – 10.6, Zn – 5.22, Cu – 1.04, V – 1.72. Средние величины $\sum REE$ в анапаите достигает 3.82 ppm, тогда как в вивианите – 0.93 ppm (n = 8 и 6, соответственно) (таблица 3.13).

Спектры распределения (REE+Y)_N анапаитов демонстрируют их резкое обогащение HREE (Yb_N/La_N = 11.1-144) и сильную положительную Y*, умеренную отрицательную Ce* и слабую положительную Eu* аномалии (рисунок 3.14). Величина Y/Ho отношения в анапаитах близка к таковой морской воды ($X_{cp} = 59.2$;



Рисунок 3.13. Облик вивианита из коричневых руд, разрез «Аршинцево». (а) Незакономерный сросток пластинчатых кристаллов вивианита во внутренней полости толстостенной раковины моллюска семейства *Cardiidae* (?). (б, в) Сросток радиально-лучистых агрегатов вивианита в коричневой руде. Изображение в обратно рассеянных электронах: (г) Пластически деформированный кристалл. Arg = арагонит; Fe-oxhd = Fe³⁺-(окси)гидроксиды; IS = железистый иллит-смектит (ферросапонит); Viv = вивианит.

| Компонент, | | | | | | Анап | аит | | | | | | $C_{2} = E_{2}(\mathbf{D}\mathbf{O}) = 4\mathbf{U}\mathbf{O}$ |
|------------------|------------|--------|--------|---------|---------------|---------|--------|--------|--------|--------|---------|-------|---|
| мас. % | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | $Ca_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ |
| CaO | 27.80 | 27.88 | 27.95 | 27.83 | 27.66 | 27.68 | 27.74 | 28.11 | 27.92 | 27.74 | 28.22 | 27.89 | 28.18 |
| FeO | 15.52 | 15.31 | 16.31 | 16.06 | 17.43 | 17.76 | 17.01 | 17.26 | 17.65 | 17.71 | 17.72 | 17.12 | 18.05 |
| MgO | 1.89 | 1.48 | 1.04 | 1.28 | 0.28 | 0.09 | 0.53 | 0.48 | 0.31 | 0.17 | 0.24 | 0.44 | |
| MnO | 0.07 | 0.61 | 0.35 | 0.16 | 0.21 | 0.13 | 0.27 | 0.04 | 0.15 | 0.16 | 0.24 | 0.06 | |
| P_2O_5 | 35.87 | 35.79 | 35.95 | 35.54 | 35.15 | 35.25 | 35.30 | 35.58 | 35.36 | 34.99 | 35.82 | 35.07 | 35.67 |
| SO_3 | < 0.04 | < 0.04 | < 0.04 | < 0.04 | 0.17 | 0.16 | < 0.04 | 0.11 | 0.13 | 0.10 | < 0.04 | 0.16 | |
| H ₂ O | н.о. | н.о. | н.о. | н.о. | н.о. | н.о. | н.о. | н.о. | н.о. | н.о. | н.о. | н.о. | 18.10 |
| Сумма | 81.31 | 81.13 | 81.65 | 81.02 | 81.02 | 81.15 | 81.05 | 81.62 | 81.67 | 80.95 | 82.31 | 80.79 | 100.00 |
| | | Форм | ульные | г коэфд | <i>bициен</i> | ты, ре | ассчит | анные | на 8 а | томое | в кисло | рода | |
| Ca | 1.96 | 1.97 | 1.97 | 1.98 | 1.98 | 1.98 | 1.99 | 1.99 | 1.99 | 1.99 | 1.99 | 2.00 | 2.00 |
| Fe | 0.85 | 0.85 | 0.90 | 0.89 | 0.98 | 0.99 | 0.95 | 0.96 | 0.98 | 0.99 | 0.98 | 0.96 | 1.00 |
| Mg | 0.19 | 0.15 | 0.10 | 0.13 | 0.03 | 0.02 | 0.05 | 0.05 | 0.02 | 0.01 | 0.02 | 0.04 | |
| Mn | 0.00 | 0.03 | 0.02 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.02 | 0.00 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.00 | |
| Р | 2.00 | 2.00 | 2.00 | 2.00 | 1.99 | 1.99 | 2.00 | 1.99 | 1.99 | 1.99 | 2.00 | 1.99 | 2.00 |
| S | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.01 | 0.00 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.00 | 0.01 | |
| H ₂ O | | | | | | | | | | | | | 4.00 |
| Компонент, | | | | | | Виви | анит | | | | | | $E_{0}(\mathbf{PO}_{1}) = 8\mathbf{H}_{1}\mathbf{O}_{1}$ |
| мас. % | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | $10_{3}(10_{4})_{2} \cdot 811_{2}0$ |
| FeO | 34.12 | 35.53 | 36.91 | 36.09 | 37.32 | 38.45 | 39.03 | 39.61 | 39.68 | 39.47 | 41.12 | 41.68 | 42.97 |
| MgO | 2.01 | 2.65 | 2.49 | 1.62 | 1.31 | 1.06 | 0.90 | 0.75 | < 0.3 | 0.58 | < 0.3 | < 0.3 | |
| MnO | 5.19 | 1.29 | < 0.3 | < 0.3 | 0.89 | 0.65 | < 0.3 | < 0.3 | 1.67 | < 0.3 | 0.53 | 0.43 | |
| CaO | 0.31 | 1.26 | 1.12 | 2.28 | 1.68 | 0.92 | 0.79 | 0.83 | 0.53 | 0.77 | < 0.3 | < 0.3 | |
| P_2O_5 | 28.73 | 28.55 | 28.28 | 27.57 | 27.96 | 28.05 | 27.61 | 27.79 | 27.6 | 27.41 | 27.18 | 27.54 | 28.30 |
| H_2O | н.о. | н.о. | н.о. | н.о. | н.о. | н.о. | н.о. | н.о. | н.о. | н.о. | н.о. | н.о. | 28.73 |
| Сумма | 69.06 | 68.98 | 67.21 | 68.94 | 71.27 | 69.87 | 69.51 | 70.46 | 69.45 | 68.82 | 71.61 | 69.87 | 100.00 |
| | Φ_{0} | ормулы | ные ко | эффиц | иенть | i, pacc | читан | чые на | 8 amo | мов ки | слород |)a | |
| Fe | 2.35 | 2.46 | 2.58 | 2.59 | 2.63 | 2.72 | 2.80 | 2.82 | 2.84 | 2.85 | 2.98 | 2.98 | 3.00 |
| Mg | 0.25 | 0.33 | 0.31 | 0.21 | 0.16 | 0.13 | 0.12 | 0.10 | 0.00 | 0.07 | 0.00 | 0.00 | |
| Mn | 0.36 | 0.09 | 0.00 | 0.00 | 0.06 | 0.05 | 0.00 | 0.00 | 0.12 | 0.00 | 0.04 | 0.03 | |
| Ca | 0.03 | 0.11 | 0.10 | 0.21 | 0.15 | 0.08 | 0.07 | 0.08 | 0.05 | 0.07 | 0.00 | 0.00 | |
| Р | 2.00 | 2.00 | 2.00 | 2.00 | 2.00 | 2.01 | 2.00 | 2.00 | 2.00 | 2.00 | 1.99 | 1.99 | 2.00 |
| H_2O | | | | _ | | _ | | _ | | | | | 8.00 |
| | | | | | | | | | | | | | |

Таблица 3.12. Представительные составы анапаита и вивианита из керченских железных руд (по данным рентгеноспектрального микроанализа).

Примечание: н.о. – не определялось.

| Образец | Y | La | Ce | Pr | Nd | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Но | Er | Tm | Yb | Lu | ∑REE | Yb _N /La _N | Gd _N /La _N |
|-------------|------|------|------|------|------|------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|----------------------------------|----------------------------------|
| Анапаит | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Anp-11-1 | 28.8 | 0.43 | 0.30 | 0.02 | 0.35 | 0.07 | 0.02 | 0.35 | 0.05 | 0.69 | 0.41 | 1.86 | 0.31 | 1.99 | 0.34 | 7.19 | 62.4 | 6.64 |
| Anp-11-2 | 30.6 | 0.26 | 0.21 | 0.04 | 0.16 | 0.06 | 0.01 | 0.11 | 0.02 | 0.41 | 0.33 | 1.65 | 0.29 | 2.79 | 0.52 | 6.84 | 144 | 3.50 |
| Anp-15 | 16.1 | 0.18 | 0.27 | 0.04 | 0.36 | 0.03 | 0.04 | 0.35 | 0.10 | 1.11 | 0.28 | 0.85 | 0.18 | 0.81 | 0.15 | 4.75 | 62.0 | 16.2 |
| Anp-29 | 11.7 | 0.40 | 0.53 | 0.02 | 0.67 | 0.14 | 0.11 | 0.45 | 0.06 | 1.23 | 0.23 | 0.53 | 0.12 | 0.63 | 0.11 | 5.23 | 21.3 | 9.22 |
| Anp-26 | 4.80 | 0.30 | 0.36 | 0.05 | 0.20 | 0.05 | 0.004 | 0.09 | 0.04 | 0.45 | 0.08 | 0.32 | 0.02 | 0.39 | 0.04 | 2.38 | 17.9 | 2.44 |
| Anp-311 | 4.44 | 0.21 | 0.18 | 0.01 | 0.11 | 0.02 | 0.01 | 0.12 | 0.02 | 0.20 | 0.06 | 0.29 | 0.05 | 0.30 | 0.05 | 1.62 | 20.1 | 4.60 |
| Anp-310 | 4.30 | 0.34 | 0.35 | 0.06 | 0.34 | 0.10 | 0.03 | 0.23 | 0.04 | 0.32 | 0.09 | 0.25 | 0.04 | 0.28 | 0.04 | 2.50 | 11.1 | 5.64 |
| Anp-411 | 4.64 | 0.26 | 0.24 | 0.03 | 0.15 | 0.03 | 0.01 | 0.12 | 0.03 | 0.27 | 0.09 | 0.29 | 0.04 | 0.32 | 0.06 | 1.94 | 16.4 | 3.83 |
| Anp-51 | 33.3 | 3.26 | 6.03 | 0.89 | 4.18 | 1.22 | 0.42 | 2.23 | 0.44 | 3.68 | 0.94 | 3.00 | 0.41 | 2.92 | 0.43 | 30.0 | 12.4 | 5.61 |
| Вивианит | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Viv-75331-1 | 0.70 | 0.02 | 0.06 | 0.01 | 0.04 | 0.03 | 0.01 | 0.06 | 0.01 | 0.10 | 0.03 | 0.11 | 0.02 | 0.17 | 0.03 | 0.68 | 116 | 26.6 |
| Viv-75331-2 | 0.70 | 0.03 | 0.06 | 0.01 | 0.05 | 0.02 | 0.01 | 0.05 | 0.01 | 0.10 | 0.02 | 0.09 | 0.01 | 0.13 | 0.02 | 0.60 | 69.3 | 15.6 |
| Viv-75331-3 | 0.72 | 0.01 | 0.05 | 0.01 | 0.03 | 0.02 | 0.01 | 0.06 | 0.01 | 0.10 | 0.02 | 0.11 | 0.01 | 0.16 | 0.03 | 0.63 | 145 | 33.9 |
| Viv-75331-4 | 0.62 | 0.02 | 0.06 | 0.01 | 0.04 | 0.02 | 0.01 | 0.05 | 0.01 | 0.07 | 0.02 | 0.10 | 0.01 | 0.15 | 0.02 | 0.58 | 86.6 | 18.2 |
| Viv-37863-1 | 1.40 | 0.07 | 0.22 | 0.03 | 0.23 | 0.10 | 0.04 | 0.22 | 0.03 | 0.27 | 0.04 | 0.17 | 0.03 | 0.24 | 0.03 | 1.73 | 43.4 | 24.3 |
| Viv-37863-2 | 1.19 | 0.06 | 0.17 | 0.03 | 0.15 | 0.07 | 0.03 | 0.20 | 0.02 | 0.20 | 0.04 | 0.13 | 0.03 | 0.21 | 0.02 | 1.36 | 51.5 | 29.2 |

Таблица 3.13. Содержания REE и Y (в ppm) в анапаитах и вивианитах из керченских железных руд (по данным ЛА-МС-ИСП).

Примечание: подстрочный индекс «N» обозначает величину, нормализованную на постархейский австралийский глинистый сланец (PAAS) [Taylor, McLennan, 1985].



Рисунок 3.14. PAAS-нормализованные [Taylor, McLennan, 1985] (REE+Y)_N спектры анапаитов и вивианитов из керченских железных руд (по данным ЛА-МС-ИСП). Для сравнения приведены (REE+Y)_N спектры валовых образцов Fe-(окси)гидроксидных руд Камыш-Бурунской мульды (разрез «Аршинцево», карьер «Е»).

 $Y/Ho_{MOPCKAB BOДA} \approx 60)$ [Chen et al., 2015]. Спектры распределения (REE+Y)_N в вивианитах демонстрируют обогащение MREE (Gd_N/La_N = 15.6-33.9) и HREE (Yb_N/La_N = 11.1-145), но лишены отчетливых аномалий (рисунок 3.14). Аутигенные Fe²⁺-содержащие фосфаты, ввиду крайне низких концентраций ∑REE и Y, не могли внести существенный вклад в общий редкоземельный бюджет керченских руд, и потому в дальнейшем не рассматривались нами в качестве минераловконцентраторов ∑REE+Y.

3.4.2. Фосфаты REE и Y

Нами впервые было установлено, что акцессорные фосфаты REE и Y, широко распространены во всех типах пород разреза «Аршинцево», включая понтийский известняк. Иx поиск И идентификация проводилась методом СЭМ. Преимущественно фазы находятся в рудных частицах ЭТИ (оолитах и псевдооолитах), силикатном и карбонатном цементе коричневых руд (слои Ar-4, Ar-6, Ar-7 и Ar-9–Ar-11), реже обнаруживаются в корках окисления карбонатных конкреций и будин (слои Ar-3 и Ar-5) (рисунок 3.15).

Единичные окатанные зерна и обломки монацита были обнаружены во всех породах и рудах разреза «Аршинцево». В коричневых рудах монацит образует крупные (до 20-30 мкм) монолитные зерна, которые обычно расположены в цементе и редко – в рудных частицах (рисунок 3.15а,б; таблица 3.14). Отношения $ThO_2/UO_2 = 6.1-9.9$ в монацитах из керченских руд типичны для LREE фосфатов метаморфического, и в меньшей мере, магматического генезиса [Janots et al., 2012]. Катионы составляют ряд Ce>La≈Nd≫Pr≈Th>Sm>Gd, а обобщенная формула минерала имеет вид: (Ce_{0.42-0.46}La_{0.21-0.29}Nd_{0.16-0.17}Pr_{0.04-0.05}Th_{0.02-0.04}Ca_{0.00-0.04}Sm_{0.00-0.04}Gd_{0.00-0.02}Dy_{0.00-0.01}U_{0.00-0.01})PO₄. Естественное травление в обогащенном Th монаците выявляет многочисленные радиационные дефекты шириной ≤1 мкм (рисунок 3.15а). Резорбированный монацит спорадически встречается совместно с микрочастицами галенита или англезита – продуктами связывания Pb, который



Рисунок 3.15. Облик аллотигенных (детритовых) монацита (а, б) и ксенотима (в, г) из коричневых и карбонатных руд, разрез «Аршинцево». Изображения в обратно рассеянных электронах. (а) Зерно обогащенного Th монацита с многочисленными радиационными дефектами, расположенное в Fe-(окси)гидроксидном оолите. (б) Зерно монацита в сидеритовой матрице. (в, г) Мелкие зерна ксенотима в Fe-силикатном (в) и родохрозитовом (г) цементе коричневых руд. Fe-oxhd = Fe^{3+} -(окси)гидроксиды; IS = железистый иллит-смектит (ферросапонит); Mnz = монацит; Rds = родохрозит; Sd = сидерит; Xtm = ксенотим.

Таблица 3.14. Состав (по данным энергодисперсионного микроанализа, в мас. %) и фотографии аллотигенных (детритовых) и аутигенных фосфатов LREE из коричневых руд, разрез «Аршинцево».

| Изображения в обратно рассеянных электронах | | | | |] | Компо | ненть | л, мас. | . % | | | | |
|---|-------|--------------------------------|-----------|-----------|--------------------------------|-----------|-------------------|--------------------------------|------------------|--------|------|----------|-------|
| | | | | Алл | тотиге | енный | (детр | итовы | й) мо | нацит | | | |
| Mnz | Точка | La ₂ O ₃ | Ce_2O_3 | Pr_2O_3 | Nd ₂ O ₃ | Sm_2O_3 | Gd ₂ O | Dy ₂ O ₃ | ThO ₂ | UO_2 | CaO | P_2O_5 | Сумма |
| | 1 | 14.85 | 29.24 | 3.44 | 12.12 | 2.24 | 1.28 | 0.67 | 4.30 | 0.58 | 1.06 | 29.74 | 99.52 |
| | * | 15.30 | 29.30 | 3.10 | 11.90 | 2.60 | 1.06 | 0.65 | 3.78 | 0.38 | 0.90 | 30.40 | 99.37 |
| my my | * | 14.50 | 31.40 | 2.86 | 12.50 | 1.97 | 1.33 | 0.77 | 2.56 | 0.42 | 0.86 | 30.82 | 99.99 |
| •1 Fe-oxbd | * | 19.55 | 31.77 | 3.57 | 11.43 | <0.3 | <0.3 | <0.3 | 2.97 | 0.30 | <0.3 | 29.86 | 99.45 |



| | | Ay | тиген | ный ф | осфат | LREF | Е (раб) | цофан | - три | страм | ит) | | | |
|-----|------------------|-----------|--------------------------------|-------|-------|-----------|--------------------|-----------|-------------------|-----------|----------|-----------------|-------|--|
| чка | SiO ₂ | Al_2O_3 | Fe ₂ O ₂ | MnO | CaO | Ce_2O_3 | La ₂ O: | Pr_2O_3 | Nd ₂ O | Sm_2O_3 | P_2O_5 | SO ₃ | Сумма | |
| | 3.06 | 1.47 | 22.91 | < 0.3 | 7.53 | 9.92 | 4.76 | 1.73 | 6.01 | 1.04 | 19.45 | 3.92 | 81.80 | |
| | 2.91 | 1.66 | 28.69 | < 0.3 | 8.17 | 9.63 | 4.59 | 2.25 | 5.68 | 1.68 | 15.34 | 3.87 | 84.47 | |
| | 3.19 | 1.47 | 19.62 | < 0.3 | 7.96 | 10.26 | 5.09 | 1.85 | 5.95 | 1.23 | 18.77 | 3.70 | 79.09 | |
| | 5.61 | 3.65 | 44.99 | 1.30 | 4.24 | 4.18 | 2.43 | 1.01 | 3.52 | < 0.3 | 10.22 | 2.52 | 83.67 | |
| | 7.12 | 6.10 | 42.82 | 1.06 | 4.83 | 4.73 | 2.29 | 1.01 | 2.89 | < 0.3 | 10.43 | 2.75 | 86.03 | |
| | 4.02 | 3.91 | 73.41 | 1.90 | 1.20 | < 0.3 | < 0.3 | < 0.3 | < 0.3 | < 0.3 | 3.96 | < 0.3 | 88.40 | |
| | | | | | | | | | | | | | | |

| •1 •2 •3 •4 Fe-oxhd | To |
|------------------------|----|
| | : |
| LREE-phs | |

| Аутигенный фосфат LREE (рабдофан - тристрамит) | | | | | | | | | | | | | |
|--|------------------|-----------|--------------------------------|-------|------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|--------|-------|
| очка | SiO ₂ | Al_2O_3 | Fe ₂ O ₃ | MnO | CaO | Ce_2O_3 | La_2O_3 | Pr_2O_3 | Nd_2O_3 | Sm_2O_3 | P_2O_5 | SO_3 | Сумма |
| 1 | 2.76 | 1.06 | 22.75 | < 0.3 | 6.99 | 9.21 | 4.98 | 1.31 | 5.25 | 1.19 | 16.94 | 2.72 | 75.16 |
| 2 | 1.60 | 0.91 | 25.15 | < 0.3 | 8.49 | 9.22 | 3.85 | 2.08 | 5.58 | 1.46 | 15.38 | 4.79 | 78.51 |
| 3 | 7.36 | 4.67 | 60.32 | 1.10 | 1.69 | 0.69 | < 0.3 | < 0.3 | 0.56 | < 0.3 | 4.77 | 0.62 | 81.78 |
| 4 | 10.93 | 3.23 | 58.96 | 1.18 | 1.80 | 0.63 | < 0.3 | < 0.3 | 0.56 | < 0.3 | 4.56 | 0.72 | 82.57 |
| 5 | 7.10 | 5.06 | 69.50 | 1.83 | 1.15 | < 0.3 | < 0.3 | < 0.3 | < 0.3 | < 0.3 | 3.60 | 0.40 | 88.64 |
| | | | | | | | | | | | | | |

Сумма

| | Аутигенный фосфат LREE (фаза рабдофанового типа) | | | | | | | | | | | | | |
|--|--|------------------|-----------|--------------------------------|------|----------|--------------------------------|--------------------|-----------|-----------|--------------------------------|----------|-----------------|-------|
| | Точка | SiO ₂ | Al_2O_3 | Fe ₂ O ₂ | CaO | Y_2O_3 | Ce ₂ O ₃ | La ₂ O: | Pr_2O_3 | Nd_2O_3 | Sm ₂ O ₃ | P_2O_5 | SO ₃ | Сумма |
| Fe-oxhd | 1 | < 0.3 | < 0.3 | 19.41 | 8.71 | < 0.3 | 14.18 | 8.70 | 1.81 | 8.22 | < 0.3 | 26.23 | < 0.3 | 87.26 |
| and the second | 2 | < 0.3 | < 0.3 | 18.47 | 8.66 | < 0.3 | 15.65 | 7.90 | 1.83 | 7.79 | 1.32 | 27.42 | < 0.3 | 89.04 |
| LREE-phs 2 • 10 мкм | | | | | | | | | | | | | | |

Примечание. Состав приведен по данным энергодисперсионного микроанализа; Si, Al, Fe, Mn проявляются вследствие захвата пучком материала матрицы. Fe-oxhd = Fe³⁺-(окси)гидроксиды; Mnz = монацит; LREE-phs = аутигенный фосфат LREE. * = монацит из других образцов.

выделятся при растворении обогащенного Th монацита [Berger et al., 2008].

Мелкие (~5 мкм) зерна ксенотима, обладающие сходными с монацитом особенностями локализации и морфологии, встречаются реже: они были обнаружены только в рудных пластах Ar-3 и Ar-4 (рисунок 3.15в,г). Обобщенная формула этого минерала: $(Y_{0.79}Dy_{0.07}Gd_{0.05}Er_{0.03}Yb_{0.02}Ca_{0.02}Sm_{0.01})PO_4$; содержания катионов – Y>>Gd~Dy>Er~Yb. Отношения Gd_N/Yb_N = 0.4-1.2 в ксенотимах разреза «Аршинцево» соответствуют таковым магматогенных минералов [Kositcin et al., 2003]. Других минералов, обогащенных HREE и/или Y нами обнаружено не было. Особенности локализации, морфологии и состава монацита и ксенотима из пород разреза «Аршинцево» сообща указывают на их детритовую природу.

В рудах разреза «Аршинцево» был обнаружен еще один тип фосфатов LREE. Эти фазы встречаются в виде отдельных мелких зерен (до 3 мкм) неправильной и, реже, овальной или веретенообразной формы, а также в виде сростков и/или скоплений размером до 5-25 мкм (таблица 3.14; рисунок 3.16). Они обычно заполняют поры (рисунок 3.16а-в) или присутствуют в виде «сыпи» субмикронных выделений на сколах и стенках микротрещин в оолитах и псевдооолитах (рисунок 3.16г-д). В свежих карбонатах не обнаружено фосфатов LREE; они возникают в виде пропитки в окисленных корках карбонатных будин. Субмикронные размеры индивидов этих фаз не позволяют получить их кондиционные рентгеноспектральные анализы, избежав захвата материала матрицы (таблица 3.14). Атомные отношения **У**REE и Р в этих фазах близки к 1:1, а постоянный дефицит суммы указывает на присутствие в этих минералах воды. Эти фазы отличаются от обломочного монацита отсутствием Th и обогащением Ca. Такие Са-содержащие фосфаты LREE, согласно критериям Э. Кренна и Ф. Фингера [Krenn, Finger, 2007], можно квалифицировать как рабдофан (Ce(PO₄) \cdot (0.7-1)H₂O). Особенности локализации, морфологии и состава рабдофаноподобных фаз из руд разреза «Аршинцево» указывают на их аутигенную природу.

По особенностям морфологии и состава эти LREE фосфаты подразделяются на два типа. Первый тип – субмикронные (<1 мкм) индивиды/агрегаты



Рисунок 3.16. Облик аутигенных фосфатов LREE из коричневых руд, разрез «Аршинцево». Изображения в обратно рассеянных (а, б, г-е) и вторичных (в) электронах. (а-в) Пропитка Fe³⁺- (окси)гидроксидной матрицы аутигенными фосфатами LREE (рабдофаноподобная фаза). (г, д) Скопление округлых зерен аутигенных фосфатов LREE, покрывающих скол Fe³⁺- (окси)гидроксидного оолита. (е) Выполнение аутигенными фосфатами трещин во внутренних частях оолита. LREE-phs = аутигенные фосфаты LREE.

хлопьевидной формы (рисунок 3.16а-в) с умеренным содержанием CaO ($X_{cp} = 2.52$ мас. %, n = 7). Согласно [Berger et al., 2008] по составу они могут быть отнесены к ограниченным твердым растворам ряда рабдофан-броккит Ce(PO₄) · nH₂O – (Ca,Ce,Th)(PO₄) · H₂O. Их обобщенная формула: (Ce_{0.32-0.50}Nd_{0.14-0.23}La_{0.11-0.25}Ca_{0.00-0.36}Pr_{0.04-0.05}Sm_{0.00-0.05}Gd_{0.00-0.03})(PO₄) · nH₂O.

Зерна фосфатов второго типа достигают 2 мкм и имеют веретенообразную или округлую форму (рисунок 3.16г-е). Их типичный состав укладывается в диапазон (в мас. %): $\sum LREE_2O_3 - 17-24$, $P_2O_5 - 15.3-19.5$, CaO - 6.3-8.5 и SO_3 до 4.8 (таблица 3.14). Обобщенная формула имеет следующий вид: (($Ce_{0.23-0.42}Ca_{0.22-0.47}La_{0.09-0.20}Nd_{0.10-0.15}Pr_{0.03-0.05}Y_{0.00-0.05}Sm_{0.00-0.03}$)(($P_{0.82-0.98}S_{0.02-0.18}$)O4) · nH₂O). Согласно А. Бергеру с соавторами, эта фаза может представлять собой ограниченный твердый раствор или ультратонкие сростки рабдофаноподобного соединения (LREE(PO₄) · nH₂O) и тристрамита ((Ca,U,Fe^{3+})(PO₄,SO₄) · 2H₂O) [Berger et al., 2014]. Основной ресурс LREE в тонких фракциях керченских железных руд связан с аутигенной фосфатной минерализацией, тогда как собственных минералов именно MREE обнаружено не было.

ГЛАВА 4. ХАРАКТЕРИСТИКА РУД И ПОРОД РАЗРЕЗА «КАМЫШ-БУРУН», КАРЬЕР «Е» (ЗАПАДНАЯ ОКРАИНА КАМЫШ-БУРУНСКОЙ МУЛЬДЫ)

Общие сведения о керченских осадочных железных рудах были приведены выше в главе 1. В главе 3 на примере разреза «Аршинцево» охарактеризована пачка железорудных осадков нижнего и среднего интервалов среднего киммерия (N₂¹). Типовой разрез верхнего интервала среднего киммерия вскрыт в северном борту карьера «Е» Камыш-Бурунского месторождения (далее – разрез «Камыш-Бурун»). В нем обнажены Mn-Fe карбонатные и два типа Fe(Mn)-(окси)гидроксидных руд – коричневые и икряные. Цель данной главы – характеристика текстурноструктурных особенностей, фазового состава и распределения макро- и микрокомпонентов, включая ∑REE и Y, во всех типах руд разреза «Камыш-Бурун». Поскольку коричневые и карбонатные руды уже детально были охарактеризованы выше, в главе 3, здесь главное внимание будет уделено особенностям икряных руд.

4.1. Общая литолого-минералогическая характеристика осадков

В северном борту карьера «Е» Камыш-Бурунского месторождения уступы 1-3 вскрывают четвертичные (Q) и куяльницкие (N_2^3 -Q₁¹) осадки, а уступ 4 – киммерийские (N_2^1) железные руды (рисунок 4.1а). Видимая мощность рудной пачки составляет ~3 м. В пачке чередуются горизонты коричневых, карбонатных (преимущественно родохрозитовых) и икряных руд (в классическом определении [Юрк и др., 1960; Шнюков, 1965], см. раздел 1.5) (рисунок 4.1б). Горизонт коричневых руд (KB-I) мощностью 1.2 м, залегает в верхней части опробованной пачки, перекрывая маломощный (до 0.2 м) горизонт карбонатных руд (KB-II). В основании рудной пачки расположены три горизонта икряных руд (KB-III, KB-IV,



Рисунок 4.1. Облик керченских осадочных железных руд разреза «Камыш-Бурун». (а) Панорама северной части карьера «Е» (высота съемки ~130 м; время сьемки – сентябрь 2020 г.). (б) Горизонты железных руд (KB-I – KB-V) в разрезе карьера «Е». (в) Образец коричневой руды с фаунистическими останками. (г) Типичная карбонатная будина со свежим зеленоватокоричневым ядром, содержащим незначительное количество оолитов и псевдооолитов. Кайма будины сложена продуктами окисления первичных Fe-Mn карбонатов. (д) Рыхлые икряные руды, состоящие из слабоокатанных псевдооолитов. 1, 2, 3, 4 = номера уступов карьера «Е». [Некипелова и др., 2021].

КВ-V) суммарная видимая мощность которых составляет 1.5 м.

Коричневые руды состоят из оолитов (около 60 об. %), погруженных в рыхлый Fe-силикатный (ферросапонитовый) цемент (рисунок 4.1в). Оолиты размером от 1-2 мм до 2-4 см имеют сферическую или эллипсоидальную форму. В их ядрах находятся угловатые и слабоокатанные массивные обломки, сложенные Fe-(окси)гидроксидами. Ядра обрамлены многочисленными тонкими (~10 мкм) и слабо различимыми концентрами (рисунок 4.2). Во внешних оболочках, иногда различимы 1-2 открытые концентрические трещины. В порах и нерегулярных трещинах, секущих ядра и не выходящих в концентры, спорадически присутствуют фосфаты REE (рисунок 4.2а).

Цемент, в который погружены оолиты, состоит из ферросапонита и продуктов его гидратации и аморфизации, содержит кварц, а также фрагменты преимущественно арагонитовых раковин двустворчатых моллюсков размерами до 3-5 см (рисунок 4.3, таблица А.4, Б.1). Состав раковин близок к чистому CaCO₃, а величины δ^{13} C (от -0.4 до -2.4 ‰ V-PDB) и δ^{18} O (от -3.5 до -5.1 ‰ V-PDB) соответствуют таковым морских органогенных карбонатов [Campbell, 2006]. Внутри остракума моллюсков очень редко встречаются специфические сростки темно-синих (реже черных) пластинчатых кристаллов (0.5-5 мм) вивианита (рисунок 4.3д,е). Его состав близок к стехиометрии: (Fe_{2.74-2.92}Ca_{0.05-0.11}Mg_{0.00-0.10}Mn_{0.00-0.05})P_{2.00-2.01}O₈·8H₂O. Рассеянного вивианита или других Fe²⁺-содержащих фосфатов в рудах этого разреза обнаружено не было.

Содержание гетита в валовых пробах коричневых руд – до 54 % от общего количества кристаллических фаз; слоистых силикатов – 6-19 %; кварца – 30-60 % (таблица А.4). Количество рентгеноаморфной фазы в валовых пробах руд составляет порядка 40 %. Главным образом это аморфные (окси)гидроксиды Fe и продукты окисления ферросапонита.

Карбонатные руды располагаются между горизонтами коричневых и икряных руд, образуя протяженные линзы и будины. Эти плотные массивные зеленовато-коричневые породы содержат 51-66 % карбонатов, 2-15 % кварца,

102



Рисунок 4.2. Внутреннее строение типичных оолитов, слагающих коричневые руды, карьер «Е». Изображения в обратно рассеянных электронах (а-в) и характеристическом излучении Fe, Si, Al, K и P (г). (а) Обломок оолита с угловатым Fe³⁺-(окси)гидроксидным ядром. Тонкая оболочка оолита состоит из множества слабо различимых концентров. (б-г) Эллипсоидальные оолиты со слабоокатанными или угловатыми ядрами, рассеченными нерегулярными слепыми трещинами. Fe-oxhd = Fe³⁺-(окси)гидроксиды (гетит/гидрогетит); IS = иллит-смектит (ферросапонит); Qz = кварц.



Рисунок 4.3. Облик раковин двустворчатых моллюсков семейств *Cardiidae* и *Dreissenidae* из коричневых руд (горизонт KB-I), карьер «Е». (а) Фрагмент левой створки толстостенной неравносторонней раковины моллюска семейства *Cardiidae*. (б) Тонкостенная неравносторонняя раковина моллюска семейства *Cardiidae*, во внутренней полости которой находится рыхлый материал коричневых руд. (в) Фрагмент тонкостенной раковины моллюска семейства *Cardiidae* в коричневой руде. (г) Фрагмент тонкостенной раковины моллюска семейства *Dreissenidae*. (д, е) Вивианит внутри остракума двустворчатых моллюсков.

не более 3 % слоистых силикатов (таблица А.4), а также многочисленные костные млекопитающих, останки морских состоящие ИЗ рекристаллизованного биоапатита. Центральные части свежих карбонатных линз и будин содержат не более 15-20 об. % псевдооолитов; количество гетита в них не превышает 40 % (от общей массы кристаллических фаз) (таблица А.5). На периферии будин концентрация гетита возрастет как за счет роста количества псевдооолитов (до 40 об. %), так и вследствие окисления первичных Fe-Mn карбонатов (рисунок 4.1г). Свежие аутигенные Mn-Fe карбонаты богаты CaO, бедны MgO (X_{ср} = 9.87 и 0.32 мас. %, соответственно; n = 103) и образуют серию твердых растворов: ($Mn_{0.28}$ -0.74Fe0.03-0.47Ca0.12-0.33Mg0.0-0.09)(CO3) (рисунок 4.4). Им присуща малая изменчивость изотопного состава как углерода (δ^{13} C от -16.5 до -17.1 ‰ V-PDB), так и кислорода (δ¹⁸О от -3.9 до -4.7 ‰ V-PDB) (таблица Б.1).

Икряные руды представляют собой черно-коричневые разнозернистые пески и мелкий гравий (рисунок 4.1д). Они, как правило, лишены цемента и обладают характерной тонкой субгоризонтальной (~2°) слоистостью. Видимая мощность горизонта составляет 1.5 м при мощности отдельных ритмов – 7-10 см. Эти руды на 90-95 об. % сложены псевдооолитами – слабоокатанными обломками плотных коричневых руд (рисунок 4.5). Распределение обломков по размерности таково: <0.25 мм – до 5 %, 0.25-0.5 мм – до 23 %, 0.5-1 мм – до 31 %, 1-3 мм – до 36 %, ≥ 3 – не менее 5 %.

В икряных рудах абсолютно преобладают псевдооолиты, состоящие на ≥ 50 % из Fe-(окси)гидроксидов при подчиненном количестве силикатного материала (рисунок 4.5). Псевдооолиты зачастую уплощены, имеют неправильную или эллипсоидальную форму и существенно варьируют по размеру (0.1-0.6 мм по малой оси и 0.2-1.4 мм по большой оси). Большинство псевдооолитов содержат многочисленные угловатые и слабоокатанные песчинки кварца, калиевого полевого шпата и кислых плагиоклазов, изредка рутил, циркон, а также детритовые ксенотим и монацит; размер частиц от 5-10 до 50-70 мкм (рисунок 4.5а).

Псевдооолиты часто рассечены нерегулярными трещинами, которые не



Рисунок 4.4. Точки состава Mn-Fe карбонатов из киммерийских (N_2^1) железных руд в координатах FeCO₃ – MnCO₃ – (CaCO₃ + MgCO₃) (мол. %). Данные энергодисперсионного микроанализа. 1 – сидерит, Mn-сидерит и родохрозит (карбонатные руды, горизонт KB-II), 2 – родохрозит (икряные руды, горизонты KB-IV и KB-V). Расположение рудных горизонтов – на рисунке 4.1. Облик родохрозита из икряных руд – на рисунке 4.7.



Рисунок 4.5. Внутреннее строение типичных псевдооолитов, слагающих икряные руды, карьер «Е». Изображения в обратно рассеянных электронах и характеристическом излучении Fe, Si, Mn, Al и P: (**a**) Слабоокатанный псевдооолит с неоднородной центральной частью, содержащей угловатые включения аллотигенных минералов, и оболочкой из (окси)гидроксидов Fe и Mn. (**б**, **г**) Неравномерно-зональные слабоокатанные псевдооолиты с нерегулярными и концентрическими слепыми трещинами, где располагаются LREE-фосфаты (б) и барит (г). Изображения в обратно рассеянных электронах: (**в**) Пористый однородный псевдооолит. Brt = барит; Fe-oxhd = Fe³⁺-(окси)гидроксиды; IS = иллит-смектит; Kfsp = калиевый полевой шпат; LREE-phs = фосфаты LREE; Pl = плагиоклаз; Qz = кварц.

продолжаются в кайму обрастания. Эти трещины обычно заполняет барит ((Ba_{0.87-1.00}Sr_{0.00-0.13})(SO₄)) (рисунок 4.5г), либо (реже) водные фосфаты LREE (рисунки 4.5б,в и 4.6а-е). Типичный диапазон составов псевдооолитов (мас. %): SiO₂ – 2.3-15.2, Al₂O₃ – 1-5.7, Fe₂O_{3 общ.} – 50.5-76.3, MnO – 0.4-5.6, MgO – 0.6-1.5, CaO – 0.4-1.6, P₂O₅ – 1.7-4.1. Псевдооолиты часто окружены узкой (20-30 мкм) каймой обрастания, похожей на корку пустынного загара и резко обогащенной марганцем (13.5-51.1 мас. % MnO) и ванадием (до 2.3 мас. % V₂O₃) (рисунок 4.5а). Кайму рассекают тонкие незакономерные трещины. Изредка в таких каймах различимы микроиндивиды (окси)гидроксидов Mn. Содержания петрогенных компонентов в каймах непостоянны (мас. %): SiO₂ – 9.2-33.9, Al₂O₃ – 0.2-5.7, Fe₂O_{3 общ.} – 3.9-35.8, MgO – 0.30-1.92, CaO – 0.9-2.8, Na₂O – 0.5-0.8, K₂O – 0.3-0.7, P₂O₅ – 0.3-2.0.

Количество эллиптических и сферических оолитов (0.3 до 1.5 мм в диаметре) в валовых пробах икряных руд не превышает 10 об. %. В их ядрах зачастую находятся резорбированные или угловатые обломки псевдооолитов, обрамленные 3-4 отчетливыми концентрами (рисунок 4.6ж). Внешние оболочки состоят в основном из Fe-(окси)гидроксидов (Fe₂O_{3 общ.} – 60.7-73.1 мас. %); доля прочих компонентов незначительна (мас. %): SiO₂ – 4.0-7.6, Al₂O₃ – 2.1-4.2, MnO – 1.1-2.3, MgO – 0.6-0.8, CaO – 0.6-1.0, P₂O₅ – 2.2-3.0.

Валовые пробы рыхлых икряных руд на 83-97 мас. % состоят из гетита/гидрогетита, содержат не более 15 % слоистых силикатов и до 8 % кварца (от общего количества кристаллических фаз) (таблица А.4); содержание рентгеноаморфной составляющей в среднем достигает ~50 %. Грубые фракции (≥0.25 мм) несцементированных икряных руд содержат до 97 % гетита/гидрогетита при минимальном количестве кварца и слоистых силикатов до 6 % и 5 %, соответственно. При этом доля рентгеноаморфной составляющей может достигать 60 %. Единичные пробы обогащены баритом (до 25 %) (таблица А.6). В составе тонких фракций (<0.25 мм) также преобладает гетит/гидрогетит (43-86 %), доля слоистых силикатов достигает 30 %, а кварца – 21 %. Здесь также концентрируются: барит (до 18 %), слабоокатанные зерна терригенных

108


Рисунок 4.6. Распределение аутигенных LREE фосфатов в рудных частицах, карьер «Е». Изображения в обратно рассеянных электронах: (аг) Выполнение LREE фосфатами пор и слепых трещин во внутренних частях псевдооолитов. (д) Выполнение LREE фосфатами и родохрозитом системы трещин, рассекающих псевдооолит. Изображения в обратно рассеянных электронах и карты характеристического излучения Fe, P, Ce, Ca, Al и Si: (e) LREE фосфаты в слепых трещинах псевдооолита. (ж) LREE фосфаты в слепых трещинах, рассекающих ядро оолита. Feoxhd = Fe³⁺-(окси)гидроксиды; IS = иллит-смектит (ферросапонит); LREE-phs = фосфаты LREE; Rds = родохрозит.

минералов (кварца, рутила, ильменита, циркона, монацита, ксенотима), сростки кристаллов гипса размером ~30 мкм и микроиндивиды (~5 мкм) церуссита (таблица А.6).

Локальные участки икряных руд в пределах горизонтов KB-IV и KB-V сцементированы родохрозитом и/или баритом, вследствие чего содержание в них гетита/гидрогетита снижается до 48-83 % (таблица А.4). В цементе родохрозит формирует сростки изометричных индивидов (80-100 мкм), выполняет пустоты и прожилки в руде и образует псевдоморфозы по раковинам моллюсков (рисунок 4.7). Минерал образует ряд твердых растворов в направлении кутнагорита (Mn_{0.56-0.83}Ca_{0.14-0.39}Fe_{0.0-0.08}Mg_{0.0-0.08})(CO₃) и характеризуется величинами δ^{18} O от -5.5 до - 8.6‰ V-PDB и δ^{13} C – от -12.9 до -19.0‰ V-PDB (таблица Б.1). Барит ((Ba_{0.99-1.00}Sr_{0.00-0.01})(SO₄)) формирует характерные сростки пластинчатых и призматических кристаллов (размером 300-500 мкм) (рисунок 4.7г). Скопления мелких зерен кварца и слоистых силикатов главным образом сосредоточены в цементе – в интерстициях между сростками родохрозита и барита.

4.2. Характеристика макро- и микрокомпонентного состава осадков

4.2.1. Геохимические особенности руд и их гранулометрических фракций

Информация о содержаниях макро- и микроэлементов в рудах разреза «Камыш-Бурун» суммирована в таблицах 4.1 и 4.2. Коричневые руды этого разреза наиболее богаты кварцем и силикатным материалом (мас. %): SiO₂ – 46.0-55.4, Al₂O₃ – 3.3-5.4. Содержания Fe₂O₃ (24.4-34.5 мас. %) и P₂O₅ (1.3-1.6 мас. %) в них умеренные, а CaO (1.6-1.9 мас. %), MnO (0.6-1.0 мас. %), MgO (0.5-0.7 мас. %) и FeO (0.2 мас. %) низкие (таблица 4.1). В разрезе «Камыш-Бурун» коричневые руды содержат умеренные количества V (308-422 ppm), As (219-360 ppm), Li (6.79-14.6 ppm) и низкие – Sr (135-153 ppm), а также заметные концентрации Zr (88.4-94.4 ppm) и Th (3.00-6.02 ppm) (таблицы 4.2, B.1).

Минимальные содержания Fe₂O₃ (12.1-32.0 мас. %) характерны для богатых



Рисунок 4.7. Облик агрегатов родохрозита из плотных икряных руд (горизонт KB-V), карьер «Е». (**a**, **б**) Многочисленные сростки агрегатов глобулярного родохрозита на стенках полостей и прожилков в сцементированной икряной руде. Размер отдельных глобул не превышает 3 мм. (**в**) Псевдоморфоза родохрозита по раковине моллюска рода *Dreissena* (?). (**г**) Псевдоморфоза родохрозита по раковине моллюска рода. Прозрачные желтоватые кристаллы барита образуют сноповидные сростки внутри полости раковины. Brt = барит; Cal = кальцит; Feoxhd = Fe³⁺-(окси)гидроксиды; Rds = родохрозит.

| Образец | Тип руд | SiO ₂ | TiO ₂ | Al_2O_3 | Fe ₂ O ₃ | FeO | MnO | MgO | CaO | Na ₂ O | K ₂ O | P_2O_5 | BaO | SO ₃ | п.п.п. | Сумма |
|----------|-------------|------------------|------------------|-----------|--------------------------------|--------|-------|------|-------|-------------------|------------------|----------|--------|-----------------|--------|--------|
| KB-I-3 | коричневые | 55.44 | 0.28 | 3.34 | 24.40 | 0.24 | 1.04 | 0.51 | 1.93 | 0.19 | 0.49 | 1.58 | 0.05 | 0.18 | 9.85 | 99.52 |
| KB-I-4 | коричневые | 46.03 | 0.31 | 5.37 | 34.53 | 0.17 | 0.55 | 0.72 | 1.61 | 0.32 | 0.64 | 1.27 | 0.03 | < 0.03 | 9.23 | 100.80 |
| KB-I-8† | карбонатные | 18.93 | 0.16 | 3.33 | 12.09 | 7.25 | 16.46 | 0.51 | 12.74 | 0.44 | 0.38 | 6.42 | 0.50 | 0.67 | 20.80 | 100.69 |
| KB-I-9b† | карбонатные | 23.12 | 0.12 | 2.51 | 16.44 | 5.12 | 19.16 | 0.41 | 8.32 | 0.31 | 0.26 | 3.11 | 0.42 | 0.85 | 20.30 | 100.45 |
| KB-II-2 | карбонатные | 10.64 | 0.09 | 3.22 | 20.26 | 3.04 | 31.42 | 0.67 | 5.93 | 0.29 | 0.22 | 1.30 | < 0.01 | 0.53 | 23.14 | 100.74 |
| KB-II-4 | карбонатные | 11.18 | 0.12 | 3.24 | 31.17 | 2.77 | 22.39 | 0.65 | 5.56 | 0.28 | 0.28 | 1.68 | 0.15 | 0.68 | 19.39 | 100.54 |
| KB-III-1 | икряные | 12.38 | 0.18 | 4.31 | 64.06 | 0.18 | 0.77 | 0.72 | 0.86 | 0.28 | 0.45 | 2.35 | 0.05 | < 0.03 | 14.32 | 100.91 |
| KB-III-2 | икряные | 11.30 | 0.17 | 3.61 | 57.74 | < 0.10 | 0.90 | 0.73 | 0.81 | 0.38 | 0.38 | 2.00 | 7.34 | 2.27 | 11.76 | 99.39 |
| KB-IV-1‡ | икряные | 9.71 | 0.17 | 3.27 | 31.53 | < 0.10 | 13.95 | 0.81 | 3.01 | 0.44 | 0.36 | 1.20 | 12.19 | 6.76 | 17.14 | 100.53 |
| KB-V-1 | икряные | 12.25 | 0.16 | 3.89 | 65.05 | < 0.10 | 1.04 | 0.83 | 0.84 | 0.32 | 0.41 | 2.17 | 0.07 | < 0.03 | 13.13 | 100.18 |
| KB-V-3 | икряные | 14.64 | 0.18 | 4.13 | 59.30 | < 0.10 | 3.33 | 0.91 | 1.31 | 0.31 | 0.45 | 1.95 | 0.21 | 0.04 | 13.45 | 100.21 |
| KB-V-4 | икряные | 20.84 | 0.21 | 4.24 | 55.39 | < 0.10 | 1.87 | 0.34 | 1.37 | 0.11 | 0.66 | 1.62 | 0.09 | < 0.03 | 12.57 | 99.31 |

Таблица 4.1. Макрокомпонентный состав (в мас. %) валовых проб руд, карьер «Е» (по данным РФА).

Примечание: † – карбонатные руды с обильными костными останками; ‡ – икряные руды с рохохрозит-баритовым цементом.

Таблица 4.2. Микроэлементный состав (в ppm) валовых проб руд, карьер «Е» (по данным МС-ИСП).

| Образец | Тип руд | V | Co | Ni | Ga | As | Rb | Sr | Zr | Th | U |
|----------|-------------|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| KB-I-3 | коричневые | 308 | 37.6 | 61.3 | 4.08 | 219 | 18.0 | 135 | 94.4 | 3.00 | 1.11 |
| KB-I-4 | коричневые | 422 | 207 | 228 | 6.89 | 360 | 31.5 | 153 | 88.4 | 6.02 | 2.41 |
| KB-I-8† | карбонатные | 147 | 61.5 | 59.8 | 6.04 | 106 | 20.2 | 958 | 36.6 | 2.50 | 2.15 |
| KB-I-9b† | карбонатные | 166 | 57.1 | 62.8 | 5.27 | 208 | 13.6 | 438 | 40.8 | 2.74 | 1.09 |
| KB-II-2 | карбонатные | 235 | 73.7 | 124 | 7.16 | 280 | 16.9 | 124 | 32.0 | 2.57 | 5.28 |
| KB-II-4 | карбонатные | 345 | 54.1 | 77.5 | 7.69 | 452 | 13.5 | 223 | 40.6 | 3.23 | 2.73 |
| KB-III-1 | икряные | 697 | 64.2 | 116 | 7.03 | 1159 | 15.5 | 178 | 64.4 | 4.86 | 2.68 |
| KB-III-2 | икряные | 574 | 99.1 | 283 | 6.58 | 1132 | 21.7 | 500 | 44.5 | 4.48 | 3.40 |
| KB-IV-1‡ | икряные | 274 | 93.0 | 240 | 5.16 | 719 | 17.4 | 2078 | 29.1 | 2.33 | 1.81 |
| KB-V-1 | икряные | 768 | 56.4 | 132 | 5.42 | 1687 | 14.2 | 179 | 56.1 | 4.71 | 1.00 |
| KB-V-3 | икряные | 590 | 140 | 293 | 6.15 | 1164 | 17.8 | 309 | 50.8 | 4.45 | 1.13 |
| KB-V-4 | икряные | 557 | 93.7 | 245 | 6.33 | 1158 | 16.5 | 238 | 62.0 | 4.90 | 1.32 |

Примечание: † – карбонатные руды с обильными костными останками; ‡ – икряные руды с рохохрозит-баритовым цементом.

марганцем карбонатных руд, сложенных родохрозитом (\pm Мп-сидерит). Степень вторичных изменений Мп-Fe карбонатов и количество Fe-(окси)гидроксидных рудных частиц в них определяют отношение Fe₂O₃/FeO. Эти руды наиболее богаты MnO (21.5-31.4 мас. %; X_{cp} = 24.4 мас. %) и CaO (5.6-12.7 мас. %; X_{cp} = 8.1 мас. %). По содержанию силикатного материала они занимают промежуточное положение между икряными и коричневыми рудами (в мас. %: SiO₂ – 10.6-23.1, Al₂O₃ – 2.5-3.3, Na₂O – 0.3-0.4, K₂O – 0.3-0.4), при этом они бедны V (147-345 ppm), Zr (32.0-40.8 ppm), Li (6.18-10.1 ppm) и Th (2.50-3.23 ppm). Образцы карбонатных руд с обильными костными останками обогащены фосфором (3.1-6.4 мас. % P₂O₅), барием (0.4-0.5 мас. % BaO) и Sr (124-958 ppm), а образцы с многочисленными псевдооолитами – As (до 452 ppm) (таблицы 4.1, 4.2, B.1).

Икряные руды содержат 31.6-65.1 мас. % Fe₂O₃ и отличаются максимальным отношением Fe₂O₃/FeO = 300-650; в коричневых рудах эти величины составляют 100-200, а в карбонатных снижаются до 2-10. Икряные руды хорошо сортированы и бедны силикатным материалом (мас. %): SiO₂ – 9.7-20.7, Al₂O₃ – 3.3-4.3, K₂O – 0.4-0.7. Для них характерно локальное развитие баритовой и родохрозитовой цементации, где концентрации BaO (до 12.2 мас. %) и MnO (до 14.0 мас. %) достигают максимумов (таблица 4.1). Икряным рудам присущи резкие всплески содержаний As (до 1684 ppm) и V (до 768 ppm). Наибольшие концентрации Sr (179-2078 ppm) обнаружены в пробах с баритовым цементом (1.2-6.2 мас. % SrO в составе Ba(SO₄)). Содержания Zr и Th в валовых пробах икряных руд варьируют незначительно (44.5-64.4 ррт и 4.45-4.90 ррт, соответственно) (таблица 4.2). Составы валовых проб и грубых фракций (≥0.25 мм) икряных руд близки (таблицы 4.1-4.4). Для них характерны линейные отрицательные корреляции между Fe₂O₃ и MnO ($R^2 = 0.43$), а также положительные между Fe₂O₃ и P₂O₅ ($R^2 = 0.58$), Fe₂O₃ и V (R² = 0.67), Fe₂O₃ и As (R² = 0.50, n = 36). Тонкие фракции (<0.25 мм) икряных руд наряду с материалом слоистых силикатов концентрируют устойчивые минералы тяжелой фракции, вследствие этого они богаче SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, Ga, Zr, Y, Th и Li (таблицы 4.3, 4.4, В.1).

| Фракция | SiO ₂ | TiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | MnO | MgO | CaO | K ₂ O | P_2O_5 | BaO | SO ₃ | П.П.П. | Сумма |
|---------|------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|---------|---------|------------------|----------|--------|-----------------|--------|-------|
| • | | | - | | обр | азец К | B-III-1 | | | | | | · · |
| А | 22.18 | 0.33 | 8.18 | 50.51 | 2.32 | 0.41 | 1.04 | 0.97 | 1.88 | < 0.01 | 0.07 | 11.72 | 99.61 |
| В | 24.23 | 0.32 | 8.00 | 49.34 | 1.64 | 0.32 | 1.05 | 0.96 | 1.92 | < 0.01 | 0.09 | 11.47 | 99.35 |
| С | 26.69 | 0.41 | 7.11 | 49.10 | 1.04 | 0.37 | 1.18 | 0.87 | 1.69 | < 0.01 | 0.13 | 10.98 | 99.57 |
| D | 11.10 | 0.18 | 5.66 | 65.27 | 0.64 | 0.18 | 1.12 | 0.37 | 2.45 | < 0.01 | < 0.03 | 12.49 | 99.45 |
| Е | 12.68 | 0.22 | 4.91 | 64.72 | 0.61 | 0.59 | 0.94 | 0.55 | 2.32 | 0.07 | < 0.03 | 12.31 | 99.92 |
| F | 13.90 | 0.22 | 5.73 | 62.61 | 0.95 | 0.15 | 1.03 | 0.57 | 2.17 | < 0.01 | < 0.03 | 12.03 | 99.35 |
| G | 10.37 | 0.20 | 3.82 | 66.79 | 1.16 | 0.04 | 1.15 | 0.44 | 2.35 | 0.22 | 0.05 | 12.52 | 99.10 |
| Н | 10.26 | 0.13 | 3.46 | 67.89 | 1.67 | 0.13 | 1.14 | 0.43 | 1.98 | < 0.01 | < 0.03 | 12.44 | 99.53 |
| Ι | 11.55 | 0.15 | 5.87 | 64.77 | 0.75 | < 0.01 | 1.00 | 0.53 | 2.05 | < 0.01 | < 0.03 | 12.45 | 99.12 |
| | | | | | обр | азец К | B-III-2 | | | | | | |
| A† | 23.39 | 0.33 | 7.99 | 44.17 | 3.29 | 0.57 | 1.32 | 1.11 | 1.4 | 2.39 | 1.75 | 11.4 | 99.29 |
| В | 23.20 | 0.34 | 7.17 | 45.44 | 2.62 | 0.41 | 1.23 | 1.06 | 1.86 | 2.82 | 2.04 | 11.25 | 99.44 |
| С | 21.90 | 0.22 | 6.14 | 43.85 | 1.15 | 0.74 | 0.97 | 0.66 | 1.33 | 8.60 | 3.90 | 10.42 | 99.88 |
| D | 11.51 | 0.11 | 4.13 | 63.66 | 0.72 | 0.55 | 0.86 | 0.36 | 2.12 | 2.40 | 0.17 | 13.27 | 99.86 |
| Е | 12.11 | 0.16 | 4.55 | 63.97 | 0.91 | 0.59 | 0.82 | 0.60 | 2.05 | 1.17 | 0.25 | 12.76 | 99.91 |
| F | 14.6 | 0.22 | 4.61 | 61.57 | 1.16 | 0.28 | 0.69 | 0.54 | 2.24 | 0.99 | 0.14 | 12.42 | 99.46 |
| G | 11.02 | 0.16 | 3.61 | 60.48 | 1.40 | 0.08 | 1.00 | 0.44 | 1.97 | 5.05 | 0.71 | 13.28 | 99.21 |
| Н | 7.39 | 0.19 | 2.84 | 44.07 | 0.66 | 0.49 | 0.84 | 0.36 | 1.55 | 22.48 | 9.64 | 9.30 | 99.80 |
| Ι | 8.07 | 0.10 | 2.39 | 36.53 | 0.57 | 0.4 | 0.68 | 0.34 | 1.26 | 27.72 | 12.83 | 8.73 | 99.64 |
| | | | | | обр | разец К | B-V-1 | | | | | | |
| A†† | 23.67 | 0.36 | 7.17 | 43.98 | 6.56 | 0.48 | 1.18 | 1.09 | 1.88 | 0.43 | 0.22 | 12.21 | 99.32 |
| В | 25.72 | 0.41 | 7.21 | 45.95 | 3.25 | 0.58 | 1.21 | 1.31 | 1.70 | 0.15 | 0.06 | 11.86 | 99.42 |
| С | 25.58 | 0.25 | 6.45 | 49.62 | 1.60 | 0.59 | 1.03 | 0.86 | 1.80 | 0.02 | 0.05 | 11.41 | 99.27 |
| D | 11.50 | 0.15 | 3.98 | 66.07 | 0.89 | 0.08 | 0.91 | 0.38 | 2.32 | 0.18 | < 0.03 | 13.01 | 99.48 |
| E | 12.42 | 0.12 | 3.47 | 66.09 | 0.85 | 0.24 | 0.90 | 0.48 | 2.04 | < 0.01 | < 0.03 | 12.69 | 99.31 |
| F | 13.59 | 0.20 | 4.80 | 63.31 | 1.24 | 0.43 | 0.87 | 0.57 | 2.19 | < 0.01 | < 0.03 | 12.37 | 99.58 |
| G | 10.95 | 0.21 | 3.10 | 67.00 | 1.51 | 0.09 | 1.00 | 0.48 | 2.05 | < 0.01 | < 0.03 | 12.61 | 99.00 |
| Н | 12.26 | 0.16 | 3.95 | 65.52 | 1.33 | < 0.01 | 0.94 | 0.46 | 1.46 | 0.74 | 0.05 | 12.52 | 99.39 |
| Ι | 16.03 | 0.20 | 4.07 | 61.39 | 1.35 | 0.25 | 0.97 | 0.52 | 2.32 | < 0.01 | < 0.03 | 12.15 | 99.24 |
| | | | | | обр | оазец К | B-V-3 | | | | | | |
| A | 20.16 | 0.29 | 6.21 | 27.83 | 25.45 | 0.45 | 3.18 | 0.94 | 0.98 | 0.14 | 0.58 | 13.18 | 99.39 |
| В | 24.88 | 0.3 | 7.19 | 38.29 | 11.06 | 1.01 | 1.92 | 0.98 | 1.38 | 0.12 | 0.40 | 12.30 | 99.81 |
| C | 26.98 | 0.23 | 5.28 | 47.95 | 4.31 | 0.18 | 1.34 | 0.63 | 1.46 | < 0.01 | < 0.03 | 11.19 | 99.54 |
| D | 13.09 | 0.13 | 4.43 | 63.57 | 1.68 | 0.1 | 1.09 | 0.48 | 1.98 | 0.10 | < 0.03 | 12.91 | 99.56 |
| E | 14.33 | 0.19 | 4.36 | 62.05 | 1.59 | 0.12 | 1.14 | 0.52 | 2.07 | < 0.01 | < 0.03 | 13.28 | 99.63 |
| F | 16.30 | 0.24 | 4.63 | 59.25 | 2.47 | 0.28 | 1.10 | 0.55 | 1.78 | < 0.01 | < 0.03 | 12.68 | 99.28 |
| G | 14.69 | 0.20 | 4.72 | 57.75 | 5.02 | 0.15 | 1.43 | 0.63 | 1.41 | 0.11 | < 0.03 | 13.09 | 99.19 |
| H | 13.9 | 0.23 | 4.45 | 55.32 | 6.13 | 0.73 | 2.85 | 0.5 | 2.19 | 0.45 | 0.08 | 13.07 | 99.89 |
| I | 12.67 | 0.14 | 4.38 | 42.44 | 15.52 | 0.53 | 3.84 | 0.45 | 1.42 | 0.27 | 0.76 | 17.06 | 99.47 |
| | 22.20 | 0.40 | 0.10 | 20.04 | oop | азец К | B-V-4 | 1 10 | 1.00 | 0.00 | 0.70 | 11.00 | 00.00 |
| A | 32.30 | 0.42 | 8.10 | 28.84 | 7.14 | 1.02 | 4.48 | 1.10 | 1.02 | 0.23 | 2.78 | 11.29 | 99.82 |
| В | 39.34 | 0.36 | 5.83 | 32.60 | 3.10 | 0.74 | 3.18 | 0.80 | 0.83 | 0.18 | 2.24 | 9.86 | 99.86 |
| C | 57.81 | 0.25 | 5.52 | 36.89 | 2.22 | 0.32 | 2.36 | 0.54 | 1.16 | 0.16 | 1.56 | 10.05 | 99.38 |
| D F | 14.63 | 0.17 | 5.95 | 61.68 | 1.62 | 0.41 | 1.35 | 0.44 | 1.81 | < 0.01 | 0.03 | 12.57 | 99.10 |
| E | 12.86 | 0.18 | 5.07 | 62.47 | 1.49 | 0.45 | 1.29 | 0.46 | 2.02 | < 0.01 | < 0.03 | 12.34 | 99.09 |
| Р С | 17.43 | 0.23 | 4.58 | 58.32 | 2.13 | 0.36 | 1.35 | 0.62 | 1.86 | 0.13 | < 0.03 | 11.// | 99.40 |
| U U | 19.21 | 0.24 | 5.01 | 54.78 | 3.23 | 0.94 | 1./9 | 0.6 | 1.55 | 0.23 | 0.19 | 11.45 | 99.80 |
| H T | 10.03 | 0.20 | 5.95 | 50.94 | 3.29 | 1.03 | 1.58 | 0.50 | 1.95 | 0.17 | 0.06 | 11.49 | 99.81 |
| 1 | 17.91 | 0.20 | 5.00 | 32.11 | 0.00 | 0.32 | 1.94 | 0.01 | 1./1 | 0.10 | 0.51 | 12.20 | yy.34 |

Таблица 4.3. Макрокомпонентный (в мас. %) состав гранулометрических фракций икряных руд, карьер «Е» (по данным РФА).

Примечание. Размер фракций (в мм): $x \le 0.074$ (A); $0.074 < x \le 0.1$ (B); $0.01 < x \le 0.25$ (C); $0.25 < x \le 0.5$ (D); $0.5 < x \le 1$ (E); $1 < x \le 3$ (F); $3 < x \le 5$ (G); $5 < x \le 10$ (H); x > 10 (I). $\dagger -$ содержание Na₂O = 0.21 мас. %, $\dagger \dagger -$ содержание Na₂O = 0.10 мас. %. В остальных случаях содержание Na₂O менее 0.05 мас. %.

| Фракция | V | Cr | Со | Ni | Cu | Ga | As | Rb | Sr | Zr | Th | U |
|---------|------------------|--------------|--------------|------------|----------------|--------------|-------------|--------------|------------|--------------|--------------|------|
| | | | | (| образе | ц КВ- | III-1 | | | | | |
| А | 575 | 88.6 | 159 | 262 | 57.9 | 12.4 | 1002 | 42.6 | 260 | 95.9 | 16.5 | 4.29 |
| В | 501 | 81.7 | 130 | 227 | 50.2 | 13.9 | 889 | 43.0 | 223 | 82.5 | 19.2 | 4.17 |
| С | 553 | 90.2 | 103 | 238 | 43.2 | 12.3 | 903 | 41.0 | 225 | 75.5 | 11.0 | 3.93 |
| D | 713 | 97.7 | 91.6 | 270 | 31.3 | 6.21 | 1125 | 19.2 | 186 | 63.7 | 6.81 | 3.27 |
| E | 672 | 72.6 | 90.1 | 272 | 32.4 | 5.79 | 1130 | 20.1 | 162 | 56.2 | 4.45 | 3.16 |
| F | 590 | 47.3 | 100 | 269 | 23.1 | 5.74 | 1113 | 21.3 | 160 | 47.2 | 2.79 | 3.10 |
| G | 547 | 33.7 | 110 | 266 | 22.5 | 4.84 | 1164 | 16.6 | 251 | 43.0 | 2.55 | 3.11 |
| Н | 539 | 52.1 | 105 | 262 | 22.1 | 4.84 | 1171 | 15.4 | 165 | 43.1 | 3.01 | 3.37 |
| Ι | 559 | 57.0 | 95.3 | 261 | 20.9 | 7.14 | 988 | 21.5 | 154 | 56.5 | 4.62 | 3.43 |
| | | | | (| образе | ц КВ- | III-2 | | | | | |
| А | 464 | 77.4 | 186 | 226 | 46.9 | 12.2 | 902 | 33.6 | 936 | 113 | 19.9 | 1.97 |
| В | 451 | 73.7 | 125 | 213 | 38.6 | 10.9 | 885 | 30.4 | 803 | 86.6 | 11.9 | 2.14 |
| С | 477 | 80.2 | 90.7 | 206 | 35.9 | 7.98 | 877 | 23.0 | 507 | 53.6 | 8.33 | 1.93 |
| D | 645 | 86.1 | 91.4 | 247 | 27.9 | 5.15 | 1202 | 15.5 | 250 | 52.9 | 6.16 | 1.59 |
| Ē | 615 | 63.4 | 90.0 | 249 | 28.8 | 5.31 | 1205 | 18.3 | 204 | 51.2 | 4.18 | 1.56 |
| F | 564 | 44.6 | 97.6 | 256 | 22.0 | 5 64 | 1221 | 19.8 | 194 | 45.7 | 2.94 | 1 57 |
| G | 511 | 30.8 | 100 | 238 | 28.1 | 4 44 | 1207 | 14.3 | 367 | 39.4 | 2.2 | 1.61 |
| н | 400 | 36.3 | 72.1 | 175 | 13.5 | 3 65 | 905 | 11.3 | 1074 | 31.5 | 2.42 | 2.06 |
| I | 347 | 32.6 | 58.2 | 154 | 9 10 | 3.40 | 762 | 10.8 | 1790 | 29.2 | 2.37 | 1.83 |
| 1 | 547 | 52.0 | 50.2 | 134 | 9.10 05paze | | V 1 | 10.0 | 1770 | 29.2 | 2.17 | 1.05 |
| ۸ | 551 | 748 | 254 | 268 | 54 Q | ц КD- 123 | 113/ | 37.0 | 3/1 | 115 | 20.4 | 1 20 |
| A P | 540 | 20 7 | 152 | 200 | J4.9 40.5 | 12.5 | 1100 | <i>45</i> 1 | 206 | 113 | 20.4 | 1.29 |
| D C | 5 4 0 | 04.2 | 132 | 254 | 49.5 | 0.22 | 1219 | 4J.1 28 0 | 290 | 70.5 | 10.4 | 1.30 |
| | 705 | 94.Z | 123 | 202 | 42.0 | 9.22 | 1510 | 20.9 | 170 | 79.5 | 10.4 | 1.52 |
| D E | 105 | 101 | 110 | 219 | 35.0 | 5.50 | 1014 | 14.0 | 170 | 01.1 | 1.20 | 1.10 |
| E | /05 | /4.0 | 115 | 282 | 26.3 | 5.88 | 1614 | 10.8 | 1/4 | 69.2 | 4.81 | 1.10 |
| F | 6/5 | 47.4 | 125 | 215 | 23.2 | 6.06 | 1545 | 20.7 | 1/3 | 49.2 | 3.02 | 1.11 |
| G | 645 | 34./ | 141 | 264 | 20.9 | 5.15 | 1620 | 13.6 | 164 | 41.2 | 2.56 | 1.10 |
| Н | 590 | 51.6 | 134 | 238 | 22.4 | 4.48 | 1530 | 12.1 | 927 | 40.0 | 2.61 | 1.02 |
| 1 | /60 | 91.1 | 121 | 267 | 25.4 | 5.50 | 1589 | 14.5 | 1/3 | 51.6 | 4.99 | 1.11 |
| | | | | | образе | щ КВ- | V-3 | • • • | | 110 | 0.44 | |
| A | 370 | 62.4 | 137 | 214 | 20.5 | 12.1 | 749 | 30.6 | 616 | 119 | 9.64 | 1.35 |
| В | 266 | 62.7 | 106 | 192 | 17.4 | 17.2 | 570 | 48.0 | 670 | 100 | 18.4 | 1.36 |
| С | 515 | 86.9 | 88.7 | 235 | 19.5 | 9.03 | 917 | 25.5 | 276 | 66.2 | 8.49 | 1.39 |
| D | 680 | 93.5 | 97.2 | 254 | 22.9 | 5.97 | 1226 | 14.7 | 225 | 64.8 | 7.11 | 1.40 |
| E | 645 | 67.0 | 95.6 | 252 | 20.1 | 6.10 | 1249 | 19.3 | 229 | 53.0 | 4.71 | 1.32 |
| F | 549 | 44.3 | 95.0 | 252 | 16.0 | 6.70 | 1187 | 22.3 | 246 | 50.5 | 3.21 | 1.30 |
| G | 528 | 44.5 | 94.1 | 253 | 14.9 | 6.72 | 1154 | 20.1 | 293 | 49.8 | 3.43 | 1.28 |
| Н | 526 | 58.1 | 85.8 | 226 | 16.9 | 6.85 | 1069 | 20.4 | 508 | 52.3 | 3.80 | 2.51 |
| Ι | 420 | 45.1 | 69.8 | 178 | 15.4 | 7.35 | 831 | 14.5 | 377 | 42.7 | 3.22 | 1.18 |
| | | | | | образо | ец КВ- | V-4 | | | | | |
| А | 300 | 81.3 | 104 | 184 | 25.3 | 11.7 | 607 | 37.2 | 449 | 102 | 14.4 | 1.76 |
| В | 337 | 70.4 | 78.1 | 164 | 18.8 | 8.73 | 663 | 28.0 | 317 | 77.7 | 9.36 | 1.55 |
| C | 387 | 70.6 | 77.8 | 172 | 19.2 | 7.06 | 737 | 21.5 | 267 | 55.6 | 8.23 | 1.46 |
| D | 602 | 89.4 | 96.2 | 219 | 24.9 | 5.51 | 1125 | 14.1 | 202 | 60.7 | 7.91 | 1.69 |
| E | 5/0 | 68.8 | 93.0 | 212 | 197 | 5.43 | 1141 | 15.1 | 189 | 53.2 | 5.97 155 | 1.67 |
| Г С | 498 167 | 52.9 15 7 | 91.9 00 6 | 210 200 | 1ð./ 174 | 5.95 6.00 | 10/9 | 1/.4 172 | 200 247 | 40.0 47.0 | 4.33 1.67 | 1.00 |
| U Н | 407 ⊿56 | 43.1 53.7 | 90.0 83 7 | 200 180 | 17.4 18.0 | 6 11 | 1032 QQ/ | 11.5 | 247 268 | 47.0 51 0 | 4.07 5 56 | 1.74 |
| I | 435 | 52.7 | 80.2 | 178 | 17.7 | 6.31 | 943 | 17.7 | 234 | 48.2 | 5.45 | 1.64 |

Таблица 4.4. Микроэлементный (в ppm) состав гранулометрических фракций икряных руд, карьер «Е» (по данным МС-ИСП).

Примечание. Размер фракций (в мм): $x \le 0.074$ (A); $0.074 < x \le 0.1$ (B); $0.01 < x \le 0.25$ (C); $0.25 < x \le 0.5$ (D); $0.5 < x \le 1$ (E); $1 < x \le 3$ (F); $3 < x \le 5$ (G); $5 < x \le 10$ (H); x > 10 (I).

4.2.2. Оценка потенциального вклада процессов грязевого вулканизма в геохимические характеристики руд Камыш-Бурунской мульды

Количество Li в рудах карьера «Е» сопоставимо с таковым в разрезе «Аршинцево». Карбонатные руды в среднем содержат 7.74 ppm Li, коричневые – 10.8 ррт, икряные – 7.60 ррт (таблица В.1). Максимальные количества лития обнаружены в тонких (<0.25 мм) фракциях икряных руд (8.58-17.1 ppm), что, вероятно, обусловлено вхождением этого элемента в смешаннослойные силикаты (14-23 %) ОТ содержания кристаллических фаз, таблица A.6). Высокие положительные корреляции в парах Li-Nb, Li-Zr и Li-Y (рисунок 4.8) указывают на связь лития с унифицированной в процессах выветривания глинистой/силикатной компонентой осадков и не выявляют усложнения единого тренда накопления Li вследствие влияния иных процессов, контролировавших его дополнительный привнос или его перераспределение в зоне гипергенеза [Dellinger et al., 2017].

Коричневые руды карьера «Е» втрое богаче бором ($X_{cp} = 34.3$ ppm) в сравнении с этими рудами разреза «Аршинцево». Рост содержаний бора (23.9-70.8 ppm) на фоне низких концентраций Li был обнаружен только в икряных рудах из низов рудной пачки (горизонт KB-V), тогда как в размерных фракциях этих руд закономерности в распределении В не выявлены (таблица В.1). Икряные руды – пляжные осадки, накопившиеся в переменно-влажном жарком климате и представляющие собой продукты перемыва более древних рудных пачек [Малаховский, 1956; Юрк и др., 1960; Шнюков, 1956; Голубовская, 2001]. Незначительное и не коррелирующее с Li обогащение этих руд бором, вероятнее всего, является следствием упаривания морской воды и сорбции бора на Fe(Mn)-(окси)гидроксидах либо садки микроколичеств Ca-Na боратов. Отсутствие высоких концентраций В и Li в рудах Камыш-Бурунской мульды косвенным образом указывает на незначительный водообмен между изолированными лагунами, где шло рудоотложение и основной акваторией киммерийского моря



Рисунок 4.8. Точки составов валовых проб икряных руд и выделенных из них гранулометрических фракций в координатах Li - Nb(a), Li - Zr(6), Li - Y(B). 1 – валовые пробы, 2 – грубые (≥ 0.25 мм) фракции, 3 – тонкие (< 0.25 мм) фракции.

4.3. Характер распределения REE и Y в рудных осадках

Концентрации \sum REE и Y в валовых пробах карбонатных, коричневых, икряных руд и их составляющих приведены в таблицах 4.5-4.7. Во всех валовых пробах руд карьера «Е» суммарное количество REE превышает таковое в постархейском глинистом сланце (PAAS) в 2-4 раза (рисунок 4.9). Карбонатные руды обладают минимальными содержаниями \sum REE (от 222 до 421 ppm; $X_{cp} = 297$ ppm, n = 4) и зачастую слабо обогащены HREE: типичные величины Yb_N/La_N = 1.06-1.28. Коричневые руды характеризуются умеренным содержанием \sum REE – 306-574 ppm при сопоставимой величине Yb_N/La_N = 1.16-1.28. При этом все валовые пробы Mn(Fe)-карбонатных и коричневых руд из карьера «Е» значимо обогащены MREE – Gd_N/La_N = 1.74-1.86 и 1.76-1.96, соответственно (таблицы 4.6, 4.7). По этому показателю они аналогичны Fe-Mn карбонатным и коричневым рудам и их размерным фракциям из разреза «Аршинцево» (рисунок 3.10; таблицы 3.8, 3.10).

Максимальной концентрацией *SREE* отличаются икряные руды. Их суммарные содержания в валовых пробах и грубых фракциях этих руд составляют 385-769 ppm ($X_{cp} = 606$ ppm, n = 36). В тонких фракциях они возрастают до 910-3011 ppm (X_{ср} = 1954 ppm, n = 15), что в 8-16 раз превышает уровень их накопления в PAAS [Taylor, McLennan, 1985] (таблица 4.5). Нормализованные на PAAS спектры распределения (REE+Y)_N валовых проб икряных руд и их грубых (≥0.25 мм) фракций лишены контрастных аномалий (рисунок 4.9а,б). Большинство проб слабо обеднены HREE относительно LREE: общий диапазон величин Yb_N/La_N составляет 0.77-1.29. Средние содержания $\Sigma REE = 603$ ppm в валовых пробах икряных руд несущественно превышают таковые в коричневых рудах. Сохраняется и конфигурация (REE+Y)_N спектров – они достаточно плоские с небольшим экстремумом в области MREE (Gd_N/La_N = 1.78). Их особенностью является обогащение La относительно коричневых руд $(X_{cp} = 117 \text{ ppm},$ n = 6 и $X_{cp} = 74.9$ ppm, n = 11 соответственно). Сохраняя общую конфигурацию (REE+Y)_N

| Образец | Тип руд | Y | La | Ce | Pr | Nd | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Но | Er | Tm | Yb | Lu | ∑REE | Ce* | Y* | Yb _N /La _N | Gd _N /La _N | Y_N/Ho_N |
|----------|-------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|----------------------------------|----------------------------------|------------|
| KB-I-3 | коричневые | 59.0 | 42.0 | 90.7 | 9.91 | 37.8 | 8.97 | 3.07 | 8.94 | 1.37 | 7.84 | 1.65 | 4.75 | 0.66 | 3.99 | 0.56 | 222 | 1.01 | 1.31 | 1.28 | 1.96 | 1.05 |
| KB-I-4 | коричневые | 54.0 | 45.1 | 99.0 | 11.3 | 42.6 | 10.1 | 3.33 | 10.2 | 1.53 | 8.56 | 1.69 | 4.75 | 0.64 | 3.87 | 0.54 | 243 | 0.95 | 1.13 | 1.16 | 1.76 | 1.03 |
| KB-I-8† | карбонатные | 57.9 | 59.2 | 120 | 14.5 | 55.4 | 13.1 | 3.26 | 12.5 | 1.85 | 9.92 | 1.92 | 5.14 | 0.67 | 4.00 | 0.55 | 302 | 0.91 | 1.06 | 0.92 | 1.74 | 1.31 |
| KB-I-9b† | карбонатные | 88.3 | 77.6 | 158 | 19.3 | 90.9 | 17.4 | 4.38 | 17.3 | 2.58 | 14.4 | 2.82 | 7.79 | 1.03 | 6.06 | 0.84 | 421 | 1.17 | 1.10 | 1.06 | 1.86 | 1.17 |
| KB-II-2 | карбонатные | 60.5 | 54.6 | 128 | 13.6 | 53.9 | 12.8 | 3.08 | 13.0 | 1.98 | 11.0 | 2.13 | 5.95 | 0.78 | 4.80 | 0.65 | 306 | 1.07 | 1.00 | 1.19 | 1.74 | 1.12 |
| KB-II-4 | карбонатные | 90.9 | 102 | 234 | 25.3 | 121 | 22.4 | 5.06 | 21.9 | 3.19 | 17.3 | 3.25 | 9.06 | 1.19 | 7.22 | 0.97 | 574 | 1.35 | 0.97 | 0.96 | 1.83 | 1.15 |
| KB-III-1 | икряные | 114 | 129 | 238 | 31.6 | 145 | 28.7 | 6.33 | 27.5 | 4.23 | 21.4 | 4.04 | 11.1 | 1.41 | 8.66 | 1.16 | 662 | 1.09 | 0.98 | 0.91 | 1.75 | 1.04 |
| KB-III-2 | икряные | 107 | 129 | 230 | 30.4 | 150 | 27.1 | 6.90 | 27.0 | 3.83 | 20.4 | 3.75 | 12.4 | 1.33 | 7.76 | 1.06 | 656 | 1.18 | 0.98 | 0.82 | 1.72 | 1.05 |
| КВ-IV-1‡ | икряные | 85.4 | 79.7 | 143 | 18.1 | 91.8 | 15.8 | 4.70 | 17.2 | 2.47 | 13.5 | 2.67 | 7.75 | 0.95 | 5.53 | 0.75 | 411 | 1.29 | 1.14 | 0.94 | 1.77 | 1.17 |
| КВ-V-1 | икряные | 113 | 137 | 243 | 33.4 | 161 | 28.5 | 6.89 | 29.2 | 3.97 | 22.8 | 4.24 | 13.5 | 1.52 | 8.89 | 1.24 | 696 | 1.09 | 0.92 | 0.88 | 1.75 | 0.98 |
| КВ-V-3 | икряные | 116 | 128 | 235 | 31.0 | 151 | 26.9 | 6.67 | 28.3 | 3.91 | 23.1 | 4.42 | 14.0 | 1.59 | 9.27 | 1.29 | 665 | 1.16 | 0.91 | 0.98 | 1.81 | 0.96 |
| KB-V-4 | икряные | 85.4 | 101 | 189 | 25.7 | 118 | 22.8 | 5.64 | 23.5 | 3.49 | 19.0 | 3.47 | 9.53 | 1.27 | 7.35 | 1.01 | 530 | 1.01 | 0.84 | 0.99 | 1.91 | 0.90 |

Таблица 4.5. Содержания REE и Y (в ppm) в валовых пробах руд, карьер «Е»; по данным МС-ИСП.

Примечание: † – карбонатные руды с обильными костными останками; ‡ – икряные руды с рохохрозит-баритовым цементом. Ce* = Ce_N/(2Pr - Nd)_N; Y* = Y_N/($\frac{1}{2}$ Dy + $\frac{1}{2}$ Ho)_N [Bolhar et al., 2004]. Подстрочный индекс «N» обозначает величину, нормализованную на постархейский австралийский глинистый сланец (PAAS) [Taylor, McLennan, 1985].

| | Фракция | Y | La | Ce | Pr | Nd | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Но | Er | Tm | Yb | Lu | ∑REE | Ce* | Y* | Yb _N /La _N | Gd_N/La_N | Y _N /Ho _N |
|--------------|---------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|----------------------------------|-------------|---------------------------------|
| | А | 189 | 394 | 779 | 119 | 453 | 81.6 | 17.4 | 87.3 | 8.98 | 40.7 | 6.97 | 17.1 | 1.95 | 10.8 | 1.43 | 2019 | 0.72 | 0.89 | 0.37 | 1.82 | 0.99 |
| μ | В | 197 | 458 | 926 | 134 | 536 | 113 | 19.3 | 104 | 9.13 | 60.8 | 7.56 | 19.4 | 2.08 | 12.0 | 1.44 | 2403 | 0.81 | 0.71 | 0.35 | 1.86 | 0.96 |
| II- | С | 199 | 418 | 816 | 122 | 478 | 83.2 | 18.1 | 91.8 | 9.50 | 54.5 | 7.35 | 18.3 | 2.07 | 11.3 | 1.47 | 2132 | 0.75 | 0.78 | 0.37 | 1.80 | 1.00 |
| B-] | D | 129 | 146 | 267 | 35.4 | 172 | 32.4 | 7.41 | 31.9 | 4.62 | 24.8 | 4.62 | 12.6 | 1.61 | 9.67 | 1.28 | 751 | 1.15 | 0.96 | 0.90 | 1.79 | 1.03 |
| X | Е | 110 | 111 | 196 | 26.1 | 130 | 23.9 | 5.67 | 24.7 | 3.72 | 20.7 | 3.90 | 12.8 | 1.43 | 8.76 | 1.18 | 570 | 1.19 | 0.97 | 1.07 | 1.82 | 1.03 |
| зец | F | 96 | 107 | 199 | 24.5 | 120 | 21.1 | 5.03 | 22.2 | 3.27 | 18.0 | 3.41 | 10.6 | 1.25 | 7.66 | 1.04 | 544 | 1.24 | 0.98 | 0.97 | 1.70 | 1.04 |
| pa | G | 101 | 113 | 216 | 25.5 | 126 | 22.3 | 5.38 | 23.0 | 3.37 | 18.7 | 3.53 | 11.1 | 1.26 | 7.62 | 1.04 | 578 | 1.32 | 0.99 | 0.91 | 1.67 | 1.06 |
| ဖွ | Н | 117 | 134 | 263 | 30.5 | 152 | 27.2 | 6.37 | 28.4 | 4.02 | 21.8 | 4.11 | 13.0 | 1.46 | 8.71 | 1.17 | 696 | 1.36 | 0.98 | 0.88 | 1.74 | 1.04 |
| | Ι | 103 | 147 | 300 | 33.8 | 171 | 29.3 | 7.18 | 29.5 | 3.82 | 22.1 | 4.01 | 10.8 | 1.37 | 8.42 | 1.14 | 769 | 1.44 | 0.87 | 0.78 | 1.65 | 0.94 |
| | А | 226 | 501 | 1045 | 151 | 602 | 102 | 26.0 | 120 | 14.4 | 64.6 | 7.99 | 22.6 | 2.04 | 11.5 | 1.44 | 2672 | 0.80 | 0.77 | 0.31 | 1.96 | 1.04 |
| 2 | В | 202 | 442 | 909 | 130 | 524 | 89.4 | 23.2 | 105 | 12.7 | 57.3 | 7.21 | 19.0 | 1.87 | 10.7 | 1.32 | 2333 | 0.82 | 0.77 | 0.33 | 1.95 | 1.03 |
| Η | С | 159 | 302 | 609 | 70.5 | 356 | 61.0 | 25.6 | 58.0 | 7.44 | 33.8 | 5.78 | 15.7 | 1.65 | 9.05 | 1.20 | 1557 | 1.40 | 0.90 | 0.41 | 1.57 | 1.01 |
| B-I | D | 114 | 123 | 219 | 27.9 | 143 | 25.7 | 8.79 | 26.9 | 3.94 | 21.5 | 4.03 | 12.4 | 1.41 | 8.45 | 1.14 | 627 | 1.32 | 0.98 | 0.93 | 1.79 | 1.04 |
| \mathbf{N} | Е | 109 | 109 | 190 | 25.4 | 127 | 22.4 | 7.21 | 24.5 | 3.66 | 20.4 | 3.86 | 12.5 | 1.45 | 8.71 | 1.19 | 557 | 1.19 | 0.98 | 1.08 | 1.84 | 1.04 |
| зец | F | 102 | 120 | 214 | 26.6 | 135 | 23.4 | 7.10 | 24.3 | 3.50 | 18.9 | 3.54 | 11.4 | 1.31 | 7.93 | 1.07 | 598 | 1.32 | 0.99 | 0.90 | 1.66 | 1.05 |
| pa | G | 97.7 | 112 | 205 | 25.1 | 127 | 21.4 | 10.5 | 23.1 | 3.27 | 17.8 | 3.37 | 11.0 | 1.20 | 7.13 | 0.98 | 569 | 1.32 | 1.01 | 0.86 | 1.69 | 1.06 |
| 90 | Н | 86.7 | 93.5 | 166 | 22.1 | 112 | 19.1 | 12.2 | 20.1 | 2.92 | 15.7 | 3.01 | 9.45 | 1.07 | 6.26 | 0.87 | 484 | 1.22 | 1.00 | 0.91 | 1.76 | 1.06 |
| | Ι | 69.9 | 69.0 | 136 | 17.2 | 88.6 | 15.7 | 10.1 | 16.5 | 2.39 | 12.9 | 2.44 | 7.17 | 0.87 | 5.27 | 0.72 | 385 | 1.34 | 0.99 | 1.03 | 1.96 | 1.05 |

Таблица 4.6. Содержания REE и Y в гранулометрических фракциях икряных руд (горизонт KB-III), карьер «Е»; по данным МС-ИСП.

Примечание. Размер фракций (в мм): $x \le 0.074$ (A); $0.074 < x \le 0.1$ (B); $0.01 < x \le 0.25$ (C); $0.25 < x \le 0.5$ (D); $0.5 < x \le 1$ (E); $1 < x \le 3$ (F); $3 < x \le 5$ (G); $5 < x \le 10$ (H); x > 10 (I). Ce* = Ce_N/(2Pr - Nd)_N; Y* = Y_N/(¹/₂ Dy + ¹/₂ Ho)_N [Bolhar et al., 2004]. Подстрочный индекс «N» обозначает величину, нормализованную на постархейский австралийский глинистый сланец (PAAS) [Taylor, McLennan, 1985].

| | Фракция | Y | La | Ce | Pr | Nd | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu | ∑REE | Ce* | Y* | Yb _N /La _N | Gd_N/La_N | Y_N/Ho_N |
|------|---------|------|-----|------|------|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|----------------------------------|-------------|------------|
| | А | 171 | 395 | 818 | 121 | 486 | 104 | 24.0 | 96.4 | 8.48 | 54.7 | 6.68 | 17.1 | 1.84 | 10.7 | 1.28 | 2145 | 0.78 | 0.69 | 0.37 | 2.00 | 0.94 |
| _ | В | 201 | 493 | 1006 | 149 | 601 | 129 | 29.0 | 117 | 10.2 | 64.9 | 7.83 | 19.6 | 2.01 | 11.9 | 1.40 | 2642 | 0.79 | 0.68 | 0.33 | 1.95 | 0.94 |
| > | С | 157 | 290 | 563 | 71.8 | 351 | 71.5 | 14.3 | 71.7 | 6.96 | 35.9 | 6.20 | 18.0 | 1.82 | 10.5 | 1.35 | 1514 | 1.20 | 0.83 | 0.49 | 2.03 | 0.93 |
| Å | D | 117 | 123 | 228 | 30.5 | 149 | 27.6 | 6.94 | 29.2 | 4.17 | 24.7 | 4.64 | 14.7 | 1.67 | 9.81 | 1.34 | 655 | 1.14 | 0.87 | 1.08 | 1.95 | 0.93 |
| ΪK | E | 106 | 112 | 195 | 27.5 | 134 | 24.4 | 5.88 | 25.5 | 3.71 | 21.7 | 4.22 | 13.0 | 1.55 | 9.12 | 1.28 | 579 | 1.08 | 0.88 | 1.10 | 1.87 | 0.92 |
| 3eL | F | 98.1 | 127 | 224 | 30.4 | 146 | 25.2 | 6.03 | 25.9 | 3.58 | 20.1 | 3.82 | 12.2 | 1.37 | 7.97 | 1.14 | 635 | 1.09 | 0.89 | 0.85 | 1.67 | 0.94 |
| pa | G | 96.8 | 130 | 231 | 30.6 | 147 | 24.8 | 5.90 | 25.7 | 3.42 | 19.5 | 3.72 | 11.8 | 1.32 | 7.60 | 1.06 | 643 | 1.11 | 0.90 | 0.79 | 1.62 | 0.96 |
| 00 | Н | 97.6 | 127 | 210 | 30.1 | 144 | 24.5 | 8.09 | 25.2 | 3.32 | 19.3 | 3.60 | 10.9 | 1.23 | 7.23 | 0.97 | 615 | 1.03 | 0.93 | 0.77 | 1.63 | 0.99 |
| | Ι | 107 | 132 | 234 | 32.7 | 158 | 28.2 | 6.85 | 28.5 | 3.92 | 22.5 | 4.20 | 11.9 | 1.52 | 8.93 | 1.24 | 674 | 1.08 | 0.88 | 0.92 | 1.77 | 0.94 |
| | А | 143 | 374 | 676 | 108 | 426 | 84.5 | 14.9 | 76.0 | 6.53 | 33.3 | 5.45 | 15.3 | 1.60 | 9.44 | 1.20 | 1832 | 0.71 | 0.84 | 0.34 | 1.67 | 0.96 |
| ~ | В | 190 | 634 | 1108 | 180 | 711 | 136 | 13.1 | 119 | 9.34 | 59.2 | 7.14 | 20.0 | 1.84 | 10.6 | 1.28 | 3011 | 0.71 | 0.71 | 0.23 | 1.54 | 0.97 |
| > | С | 139 | 296 | 501 | 69.3 | 338 | 54.3 | 12.1 | 50.2 | 5.89 | 30.5 | 5.36 | 16.4 | 1.66 | 9.61 | 1.28 | 1392 | 1.10 | 0.86 | 0.44 | 1.39 | 0.95 |
| Ъ. | D | 115 | 132 | 220 | 32.1 | 160 | 28.6 | 6.92 | 29.3 | 4.03 | 23.9 | 4.46 | 12.1 | 1.62 | 9.48 | 1.30 | 666 | 1.07 | 0.89 | 0.97 | 1.82 | 0.95 |
| Ŕ | E | 104 | 120 | 204 | 29.2 | 143 | 25.3 | 6.17 | 26.2 | 3.67 | 21.7 | 4.03 | 10.9 | 1.47 | 8.79 | 1.24 | 606 | 1.08 | 0.89 | 0.99 | 1.79 | 0.95 |
| 3eL | F | 100 | 128 | 232 | 29.6 | 148 | 25.6 | 6.22 | 26.4 | 3.55 | 20.8 | 3.87 | 10.3 | 1.38 | 8.07 | 1.10 | 645 | 1.25 | 0.89 | 0.85 | 1.69 | 0.95 |
| pa | G | 107 | 130 | 252 | 30.3 | 152 | 26.5 | 6.54 | 27.3 | 3.72 | 21.6 | 4.05 | 10.9 | 1.43 | 8.44 | 1.16 | 676 | 1.33 | 0.91 | 0.88 | 1.72 | 0.97 |
| 90 | Н | 118 | 132 | 240 | 30.7 | 154 | 27.0 | 6.94 | 28.3 | 3.85 | 23.0 | 4.31 | 11.9 | 1.53 | 9.34 | 1.24 | 674 | 1.26 | 0.94 | 0.96 | 1.76 | 1.00 |
| | Ι | 153 | 113 | 206 | 26.7 | 138 | 25.1 | 6.52 | 28.3 | 4.01 | 25.4 | 4.91 | 14.0 | 1.79 | 10.8 | 1.41 | 606 | 1.30 | 1.09 | 1.29 | 2.05 | 1.14 |
| | А | 110 | 339 | 636 | 87.8 | 381 | 61.9 | 14.2 | 53.4 | 6.50 | 26.3 | 4.62 | 11.1 | 1.26 | 6.80 | 0.94 | 1629 | 0.92 | 0.79 | 0.27 | 1.29 | 0.88 |
| - | В | 98.2 | 229 | 416 | 58.5 | 267 | 45.5 | 10.6 | 41.7 | 4.96 | 23.7 | 3.92 | 10.2 | 1.18 | 6.75 | 0.89 | 1121 | 0.97 | 0.81 | 0.40 | 1.49 | 0.92 |
| 7- N | С | 97.0 | 186 | 329 | 47.1 | 217 | 38.0 | 9.04 | 35.8 | 4.45 | 21.7 | 3.76 | 10.1 | 1.19 | 7.12 | 0.94 | 910 | 0.96 | 0.85 | 0.52 | 1.58 | 0.95 |
| Ъ, | D | 94.7 | 106 | 179 | 27.2 | 130 | 24.2 | 6.25 | 25.2 | 3.76 | 20.8 | 3.80 | 10.8 | 1.35 | 8.46 | 1.11 | 549 | 0.97 | 0.85 | 1.08 | 1.94 | 0.91 |
| Ř | E | 92.1 | 100 | 166 | 25.0 | 121 | 22.5 | 5.87 | 23.9 | 3.54 | 19.4 | 3.62 | 10.6 | 1.34 | 8.35 | 1.05 | 513 | 1.00 | 0.87 | 1.13 | 1.96 | 0.93 |
| зеп | F | 87.2 | 108 | 190 | 26.7 | 128 | 23.6 | 6.03 | 24.4 | 3.51 | 19.0 | 3.51 | 10.0 | 1.26 | 7.84 | 1.03 | 553 | 1.05 | 0.85 | 0.98 | 1.85 | 0.91 |
| pa | G | 91.1 | 118 | 215 | 28.8 | 138 | 24.8 | 6.47 | 25.7 | 3.67 | 19.5 | 3.64 | 10.3 | 1.27 | 7.73 | 1.01 | 603 | 1.10 | 0.86 | 0.89 | 1.79 | 0.92 |
| 00 | Н | 95.2 | 118 | 212 | 28.4 | 140 | 25.1 | 6.90 | 26.1 | 3.84 | 20.6 | 3.74 | 10.7 | 1.30 | 8.21 | 1.05 | 605 | 1.16 | 0.86 | 0.95 | 1.82 | 0.93 |
| | Ι | 99.7 | 108 | 193 | 27.3 | 133 | 24.1 | 6.34 | 25.6 | 3.76 | 20.5 | 3.83 | 11.2 | 1.39 | 8.66 | 1.12 | 567 | 1.07 | 0.90 | 1.08 | 1.94 | 0.96 |

Таблица 4.7. Содержания REE и Y в гранулометрических фракциях икряных руд (горизонт KB-V), карьер «Е»; по данным МС-ИСП.

Примечание. Размер фракций (в мм): $x \le 0.074$ (A); $0.074 < x \le 0.1$ (B); $0.01 < x \le 0.25$ (C); $0.25 < x \le 0.5$ (D); $0.5 < x \le 1$ (E); $1 < x \le 3$ (F); $3 < x \le 5$ (G); $5 < x \le 10$ (H); x > 10 (I). Ce* = Ce_N/(2Pr - Nd)_N; Y* = Y_N/(½ Dy + ½ Ho)_N [Bolhar et al., 2004]. Подстрочный индекс «N» обозначает величину, нормализованную на постархейский австралийский глинистый сланец (PAAS) [Taylor, McLennan, 1985].



Рисунок 4.9. РААЅ-нормализованные [Taylor, McLennan, 1985] (REE+Y)_N спектры коричневых, карбонатных и икряных руд и их компонентов, карьер «Е». (а) Валовые пробы киммерийских железных руд: 1 – коричневые руды, 2 – карбонатные руды, 3 – икряные руды. (б) Гранулометрические фракции рыхлых и слабосцементированных икряных руд: 1 – тонкие (<0.25 мм), 2 – грубые (≥0.25 мм). (в) Мп-Fe карбонатные руды: 1 – свежие родохрозитовые (± Мп-сидерит) руды, 2 – их окисленные разности.

спектров, грубые фракции икряных руд в среднем богаче этими элементами ($\sum REE = 385-770 \text{ ppm}; X_{cp} = 607, n = 30$) в сравнении с соответствующими фракциями коричневых руд ($\sum REE = 250-703 \text{ ppm}; X_{cp} = 404, n = 18$).

На этом фоне тонкие фракции (<0.25 мм) икряных руд отличаются аномальным обогащением REE, главным образом за счет опережающего роста содержаний La, Pr, Nd, Sm и MREE ($\sum REE = 910-3011$ ppm, $X_{cp} = 1957$ ppm; Gd_N/La_N = 1.29-2.03; $X_{cp} = 1.73$, n = 15). Количества HREE в них не отличаются существенно от таковых в грубых фракциях и валовых пробах (таблицы 4.5-4.7, рисунок 4.9a,6). Спектры (REE+Y)_N тонких фракций икряных руд обладают комплексом индивидуальных особенностей, а именно: (i) резким ~3-кратным ростом абсолютных содержаний $\sum REE$ в сравнении с грубыми фракциями и валовыми пробами; (ii) резким обогащением LREE (Yb_N/La_N = 0.23-0.52) и MREE (Gd_N/La_N = 1.29-2.03); (iii) умеренным (~5-кратным) обогащением HREE относительно PAAS (рисунок 4.96).

Еще одной характерной особенностью спектров распределения (REE+Y)_N в рудах карьера «Е» является отсутствие отчетливой отрицательной Y* аномалии, присущей коричневым и карбонатным рудам разреза «Аршинцево» (рисунок 3.10). В валовых пробах коричневых руд и их грубых фракциях эта аномалия отсутствует (Y* = 0.85-1.09) (таблицы 3.8, 4.5; рисунки 3.10а,б и 4.9а,б); в карбонатных и икряных рудах с Mn(Fe)-карбонатным и баритовым цементом она присутствует как слабая положительная (Y* = 1.06-1.31) (таблица 4.5; рисунки 3.10в и 4.9в); в большинстве тонких фракций икряных руд она проявлена как слабая отрицательная (Y* = 0.68-0.90) (таблицы 4.6, 4.7; рисунок 4.9б).

Как уже было показано в главе 3 (раздел 3.4.1), типоморфные для коричневых руд Fe²⁺-содержащие фосфаты (анапаит и вивианит) крайне бедны \sum REE+Y и не могли внести сколько-нибудь заметного вклада в их общий \sum REE+Y бюджет. Основной ресурс REE в коричневых рудах обеспечивают аутигенные фосфаты LREE, тогда как аллотигенные (детритовые) минералы REE и Y – монацит и ксенотим – имеют второстепенное значение. Во всей изученной выборке

представительных образцов руд Камыш-Бурунской мульды именно тонкие (0.25 мм) фракции икряных руд наиболее богаты $\sum REE+Y$: средние и максимальные содержания $\sum REE$ в них ($X_{cp} = 2141$ ppm; $X_{makc} = 3011$ ppm) сопоставимы с таковыми в промышленных месторождениях КНР – каолиновых корах выветривания, развитых по редкометальным гранитам ($\sum REE_{cp} = 1023$ ppm, n = 32; $\sum REE_{makc} = 3900$ ppm) [Wu et al., 1996; Bao, Zhao, 2008; Li et al., 2017]. Минеральные формы нахождения REE и Y в этом типе руд, детально охарактеризованы ниже, в разделе 4.4.

4.4. Характеристика фаз-концентраторов REE и Y

Нами впервые было установлено, что фосфаты REE и Y являются достаточно распространенными акцессорными фазами во всех типах керченских руд (см. раздел 3.4), однако обильная REE минерализация наиболее характерна именно для икряных руд. Поиск и идентификация фаз-концентраторов ∑REE и Y в икряных, а также коричневых и карбонатных рудах карьера «Е» были осуществлены с использованием метода СЭМ (рисунки 4.6, 4.10; таблица 4.8).

В рудах карьера «Е» были обнаружены монолитные окатанные зерна и обломки монацита (до 30 мкм) и ксенотима (≤ 10 мкм), которые чаще всего располагаются в карбонатном или ферросапонитовом цементе (рисунок 4.10а,6; таблица 4.8). Внутри рудных частиц эти минералы встречаются редко. Поверхность зерен монацита иногда корродирована, однако инкрустации ее более поздними фосфатами REE обнаружено не было. Для монацитов из руд карьера «Е» характерно следующее соотношение главных катионов: Ce>La>Nd>>Pr>Th>Sm, постоянное присутствие ThO₂ (0.6-8.6 мас. %) и в единичных случаях – Gd₂O₃ (1.4-1.7 мас. %), Y₂O₃ (1.3 мас. %), UO₂ (1.0-1.4 мас. %) (таблица 4.8). Отношения ThO₂/UO₂ = 3.1-8.5 в них сопоставимы с таковыми в монацитах из руд разреза «Аршинцево» и типичны для магматических и метаморфических LREE фосфатов [Janots et al., 2012]. Обобщенная формула детритовых монацитов:



Рисунок 4.10. Морфология аллотигенных (детритовых) и аутигенных фосфатов REE и Y из икряных (б-е) и коричневых (а) руд, карьер «Е». Изображения в обратно рассеянных электронах. (а) Зерно детритового монацита в ферросапонитовом цементе. (б) Корродированное зерно детритового ксенотима в ферросапонитовом цементе, насыщенном субмикронными частицами аутигенных фосфатов LREE. (в) Сгустки мельчайших хлопьевидных частиц аутигенных LREE фосфатов рабдофанового типа, покрывающих сколы псевдооолитов. (г, д) «Сыпь» наноразмерных частиц аутигенных LREE фосфатов рабдофанового типа и типенных LREE фосфатов рабдофанового типа на подложке из Fe³⁺-(окси)гидроксидов. (е) Эллиптические зерна фазы ряда «рабдофан-тристрамит» на поверхности псевдооолита. Fe-oxhd = Fe³⁺-(окси)гидроксиды; IS = железистый иллит-смектит (ферросапонит); LREE-phs = аутигенные фосфаты LREE; Mnz = монацит; Xtm = ксенотим.

Таблица 4.8. Состав (по данным энергодисперсионного микроанализа, в мас. %) и фотографии аллотигенных (детритовых) и аутигенных фосфатов REE и Y из икряных руд, карьер «Е».

| Изображение в обратно рассеянных электронах | | | | | | Ко | мпоне | нты, м | ac. % | | | | | |
|--|--------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|----------------------|--------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|-------------------|--|-------------------|---|-------------------------------|----------------|
| | I | Алл | ютиге | нный | (детри | товый | мона | ШИТ | | | | | | |
| | Точка | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | Ce_2O_3 | La ₂ O ₃ | Pr ₂ O ₃ | Nd ₂ O ₃ | Sm ₂ O | Gd ₂ O ₃ | ThO | 2 UO2 | P_2O_5 | Сумма |
| | 1 | 0.56 | 0.23 | 1.59 | 24.73 | 11.08 | 2.90 | 10.17 | 2.27 | 1.65 | 8.55 | 0.95 | 29.51 | 94.19 |
| Contraction of the states | * | 2.27 | 1.00 | 3.78 | 29.21 | 15.12 | 2.74 | 10.15 | 1.31 | < 0.3 | 0.68 | < 0.3 | 29.83 | 92.69 |
| Mnz | * | 1.09 | 0.66 | 3.19 | 29.46 | 14.73 | 3.03 | 11.10 | 2.13 | < 0.3 | 2.21 | < 0.3 | 29.86 | 94.59 |
| | * | 3.92 | 1.93 | 4.83 | 29.69 | 15.62 | 3.09 | 9.89 | 1.53 | < 0.3 | 0.66 | < 0.3 | 29.95 | 96.76 |
| | * | 1.07 | 0.38 | < 0.3 | 30.18 | 15.89 | < 0.3 | 9.10 | < 0.3 | < 0.3 | 6.14 | < 0.3 | 29.26 | 92.02 |
| | * | < 0.3 | < 0.3 | < 0.3 | 35.81 | 22.34 | 2.79 | 5.52 | < 0.3 | < 0.3 | 0.57 | < 0.3 | 29.60 | 96.63 |
| 15 мкм | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | |
| | T | Алл | отиген | <u>ный (</u> | детрит | говый) | ксено | ТИМ | | E C | 1/1 0 | NO | D O | 0 |
| | Точка | S1O ₂ | AI_2O_3 | Fe_2O | $\frac{MnO}{201}$ | CaO | Gd_2O_3 | $_{3}\text{Dy}_{2}\text{O}_{3}$ | Ho_2O_3 | $\frac{1}{2}$ Er ₂ O ₃ | Yb ₂ O | $\frac{1}{22}$ $\frac{1}{22}$ $\frac{1}{22}$ $\frac{1}{22}$ $\frac{1}{22}$ $\frac{1}{22}$ | P ₂ O ₅ | Сумма |
| Qu | 2 | 1.43 | < 0.3 | < 0.3 | 2.01 | < 0.3 | 3.48 | 5.66 | 1.41 | 3.76 | 3.31 | 32.08 | 35.72 | 88.86 |
| • | * | 1.43 | <0.3 | 2.04 | < 0.3 | < 0.3 | 4.20 | 7.13 | 1.60 | 4.54 | 2.54 | 31.62 | 35.08 | 90.18 |
| 2. Bdo | * * | 2.91 | <0.3 | 0.83 | 1.59 | 0.87 | 2.34 | 4.45 | 1.08 | 3.97 | 3.63 | 31.56 | 31.44 | 84.67 |
| Rus | ~ * | 3.08 | <0.3 | 10.00 | <0.3 | 0.27 | 1.59 | 4.84 | <0.3 | 3.45 | 2.47 | 29.25 | 31.19 | 83./1 |
| Xtm | Ŧ | 3.92 | 0.94 | 10.98 | 5 <0.3 | 0.46 | 2.60 | 5.76 | 1.4/ | 3.33 | 2.22 | 28.80 | 30.93 | 91.41 |
| 5 МКМ | | | | | | | | | | | | | | |
| | Аутиг | енный | і фосф | ат LR | EE (фа | аза раб | дофан | ового т | гипа) | | | | | |
| | Точка | SiO ₂ | Al ₂ O3 | Fe ₂ C |) ₃ Mn | O Ca | O Ce | 2 0 3 La | a2O3 F | r ₂ O ₃ N | d_2O_3 | P_2O_5 | SO ₃ | Сумма |
| | 3 | < 0.3 | < 0.3 | <0.3 | 3 <0 | .3 0.5 | 3 34 | .56 1 | 6.97 🤇 | 3.48 | 9.94 | 30.20 · | <0.3 | 95.68 |
| LINEE-PIIS | * | 1.18 | 0.43 | 4.18 | 3 <0. | .3 0.4 | 1 30 | .13 14 | 4.55 | 2.94 1 | 0.65 | 29.15 | < 0.3 | 93.62 |
| and the second sec | * | < 0.3 | < 0.3 | <0.3 | 3 <0. | .3 1.0 | 4 29 | .54 14 | 4.62 • | < 0.3 1 | 0.53 | 29.15 | < 0.3 | 84.88 |
| | * | 6.42 | 2.51 | 10.2 | 0 6.5 | 69 4.5 | 8 18 | .72 9 | 0.08 | 2.36 | 7.55 | 18.95 | < 0.3 | 89.42 |
| 1 | | | | | | | | | | | | | | |
| A State of the second | | | | | | | | | | | | | | |
| and the second s | | | | | | | | | | | | | | |
| The Road And March 1 | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | |
| <u>2 мкм</u> | | | | | | | | | | | | | | |
| Sector and Dealer and Dealer and Sector | A | main | un da | ahar I | DEE | no for d | | | | | | | | |
| | | SiO | ыи фос | ωφατ L | $\frac{KEE}{C_{2}O}$ | раодоц Сесо- | лан-тр ГасО- | ProO- | Nd-O | Sm.O | - V-O | P.O. | 50- | Cuant |
| A Constant | Л | 3.97 | 1.95 | 6.69 | 1 21 | 20 77 | 11 10 | 2 24 | 6.05 | 3 SHI2O 1 21 | $\frac{3}{20}$ | 3 F2U5 2 10 64 | 0.40 | 78 52 |
| I DEC AL | 4 | 3.01 | 1.00 | 21.00 | 4.34 | 20.77 | 7 75 | 2.24 1.79 | 6.67 | 1.21 | <0.2 | y 19.04 2 72 77 | 3.00 | 10.55 07 52 |
| LKEE-pns | * | 3.03 | 2.52 | 21.02 | 2 6 01 | 14.47 | 7 10 | 1.70 | 6 70 | <0.3 | <0.2 | , 23.12 2 77 75 | 2 92 | 92.55 86.61 |
| the stand of the stand of the | * | 2.05 | 2.04 | 14.67 | 7 02 | 13.8/ | 9.07 | 1.47 | 8 17 | <0.5 | <0.2 | , 22.23 3 73.65 | 2.92 1.32 | 83.54 |
| 1 3 4 - C - 1 - 3 | * | 2.95 | 0.00 | 14.07 | 5 6 42 | 13.04 | 8 35 | $\frac{2.23}{2.07}$ | 7 42 | <0.3 | <0.2 | , 23.03 3 22 20 | 1.52 | 86 13 |
| • 4 | * | 1 16 | 0.54 | 23 30 | 6.42 | 12.55 | 7.62 | $\frac{2.07}{2.02}$ | 7.83 | <0.3 | <0.2 | 5 22.20 3 20 14 | 1.20 | 83.06 |
| and the second and the second and the | * | 3 44 | 1.83 | 25.55 | 6 27 | 12.05 | 6.07 | 2.02 2.07 | 6.22 | 1 25 | <0.2 | 3 19 00 | 2 50 | 87.63 |
| a set the set of the | * | 2.20 | 1 19 | 22.85 | 6 14 | 12.52 | 7 83 | 1 91 | 7 48 | <03 | <0.2 | 3 19 48 | 1.65 | 82.89 |
| the second | | 2.20 | 1.1) | 0. | 0.14 | 12.10 | ,.05 | 1.71 | , | -0.5 | -0.2 | 17.40 | 1.05 | 52.07 |

Примечание. Состав приведен по данным энергодисперсионного микроанализа; присутствие Si, Al, Fe, Mn является следствием захвата пучком материала матрицы. * = составы минералов из других образцов. Fe-oxhd = Fe³⁺- (окси)гидроксиды; IS = иллит-смектит (ферросапонит); LREE-phs = фосфаты LREE; Mnz = монацит; Qz = кварц; Rds = родохрозит; Xtm = ксенотим.

 $1.35 \quad 0.79 \quad 30.82 \quad 5.81 \quad 11.37 \quad 7.45 \quad 1.60 \quad 7.12 \quad < 0.3 \quad < 0.3 \quad 18.72 \quad 1.32 \quad 86.35$

e-oxhd

5 мкм

 $(Ce_{0.45-0.63}La_{0.09-0.41}Nd_{0.05-0.28}Pr_{0.00-0.07}Th_{0.0-0.08}Y_{0.00-0.05}Sm_{0.00-0.04}Gd_{0.00-0.02}U_{0.00-0.01})(PO_4).$

Ксенотим характеризуется следующим соотношением катионов Y>>Dy>Er>Gd~Yb и обобщенной формулой: $(Y_{0.78-0.93}Dy_{0.04-0.07}Er_{0.00-0.04}Yb_{0.00-0.04}Gd_{0.00-0.04}Ho_{0.00-0.01}Eu_{0.00-0.01}Tb_{0.00-0.01}Tm_{0.00-0.01})(PO_4)$ (таблица 4.8). Отношения $Gd_N/Yb_N = 0.5-1.3$ в ксенотимах из руд карьера «Е» сравнимы с таковыми из разреза «Аршинцево» (см. раздел 3.4.2) и характерны для минералов магматического или гидротермального генезиса [Kositcin et al., 2003]. Других минералов, обогащенных HREE и/или Y нами обнаружено не было. Особенности локализации, морфологии и состава монацита и ксенотима из руд карьера «Е» указывают на их аллотигенную (детритовую) природу.

В тонких (<0.25 мм) фракциях икряных руд достаточно часто встречаются и обильны микроиндивиды и тонкие агрегаты фосфатов LREE, преимущественно локализованные во внутренних частях псевдооолитов. Их микронные стяжения тяготеют к слепым нерегулярным трещинам, которые нарушают сплошность внутренних участков псевдооолитов, а также заполняют поры (рисунки 4.2a, 4.56,в; 4.66-ж; таблица 4.8). Преобладают хлопьевидные агрегаты, образующие плотную инкрустацию поверхности сколов псевдооолитов. Площадь их развития достигает тысяч мкм². Фосфаты REE этого морфологического типа формируют «сыпь» наноразмерных частиц, главным образом, на подложке из Fe-(окси)гидроксидов, среди которых нерегулярно распространены сгустки размером до 10 мкм в поперечнике (рисунки 4.6а-г, 4.10в-е; таблица 4.5).

Субмикронные размеры индивидов этих фаз не позволяют получить их кондиционные рентгеноспектральные анализы, избежав захвата материала матрицы (таблица 4.8). По данным усреднения 176 рентгеноспектральных микроанализов в матрице, содержащей REE фосфаты, преобладает Fe₂O₃ (59.0 мас. %), второстепенными компонентами являются (мас. %): SiO₂ – 8.5, Al₂O₃ – 3.4, P₂O₅ – 2.30 и MnO – 2.0; примесными элементами – MgO и CaO – 1.0 мас. %. Содержание серы в таких матрицах не превышает предела ее обнаружения (<0.30 мас. % SO₃). На площадях с редкой «сыпью» REE фосфатов минимальные

суммарные содержания оксидов Ce, Nd и La составляют ~3 мас. %. На участках, где сосредоточены их сгустки, эта величина достигает 20 мас. %.

В подавляющем большинстве анализов плотных скоплений LREE фосфатов присутствуют значительные количества Fe₂O₃, SiO₂ и Al₂O₃. Кондиционные анализы единичны (таблица 4.8). Атомные отношения \sum REE и P в этих фазах близки к 1:1, а постоянный дефицит суммы указывает на присутствие воды. Эти особенности, отмеченные ранее как характерные для аутигенных REE фосфатов из коричневых руд разреза «Аршинцево» (см. раздел 3.4), позволяют отнести REE фосфаты из икряных руд к разряду соединений рабдофанового типа (LREE(PO₄) · nH₂O).

Во всех аутигенных фосфатах концентрации Th и U ниже предела их обнаружения, при этом они содержат до 7.8 мас. % CaO и характеризуются следующим соотношением главных катионов: Ce>La≈Nd≈Ca>Pr>Sm. Особенности состава и морфологии позволяют выделить в икряных рудах два типа аутигенных фосфатов. Первый из них характеризуется субмикронными размерами и хлопьевидной формой выделений (рисунок 4.10в,г; таблица 4.8). Эти фосфаты LREE отличает отсутствие серы и умеренное содержание Ca ($X_{cp} = 2.8$ мас. % CaO, n = 5). Их состав (Ce_{0.26-0.56}Nd_{0.13-0.16}La_{0.12-0.23}Ca_{0.02-0.47}Pr_{0.00-0.05}Gd_{0.00-0.02}Sm_{0.00-0.02})(PO₄) · nH₂O позволяет предположить существование ограниченных твердых растворов между рабдофаноподобной фазой (Ce(PO₄) · nH₂O) и броккитом ((Ca,Ce,Th)(PO₄) · H₂O).

Аутигенные фосфаты второго типа встречаются реже, заполняют трещины в оолитах и псевдооолитах, имеют более крупные размеры (до 2 мкм) и веретенообразную или округлую форму (рисунок 4.10д,е; таблица 4.8). Они содержат серу (0.4-3.0 мас. % SO₃; $X_{cp} = 1.6$ мас. %) и повышенные количества CaO ($X_{cp} = 6.1$ мас. %, n = 20). Отдельные индивиды содержат также Y (0.6-1.1 мас. % Y₂O₃) (таблица 4.8). Обобщенная формула (Ce_{0.26-0.42}Ca_{0.22-0.43}La_{0.09-0.20}Nd_{0.10-0.15}Pr_{0.03-0.04}Y_{0.00-0.0505}Sm_{0.00-0.03})(P_{0.88-0.98}S_{0.02-0.12})O₄ · nH₂O позволяет отнести эти соединения к твердым растворам ряда REE(PO₄) · nH₂O – (Ca,U,Fe³⁺)(PO₄,SO₄) · 2H₂O (рабдофан

тристрамит). Комплекс полученных данных позволяет связать основной ресурс
 LREE в тонких фракциях икряных руд с аутигенной фосфатной минерализацией;
 собственных минералов MREE обнаружено не было.

РЕЗЮМЕ К ГЛАВАМ 3 и 4

В главах 3 и 4, с использованием широкого спектра аналитических методов, охарактеризован фазовый, макро- и микрокомпонентный состав пород разрезов «Камыш-Бурун» и «Аршинцево», которые были сформированы в удаленной и наиболее близкой к морю частях палеолагуны, соответственно. В этих разрезах обнажаются верхняя, средняя и нижняя пачка среднекиммерийских (N₂¹) осадочных железных руд и подстилающие их понтийские (N₁³) органогенные известняки.

Понтийский известняк и базальный рудный горизонт, обогащенные раковинным детритом, отличает повышенное содержание CaO, Sr и Ba. Свежие сидерит-родохрозитовые карбонатные руды обогащены FeO, MnO и CaO, а их окисленные разности – Fe₂O₃. Коричневые руды концентрируют Fe₂O₃, V и As. Абсолютные содержания в них Fe₂O₃ зависят от количества силикатного материала (ферросапонитового цемента) в конкретном образце и потому широко варьируют. Состав их валовых проб и грубых (≥0.25 мм) фракций сходен. Тонкие (<0.25 мм) фракции коричневых руд, в которых концентрируются слоистые силикаты и ультраустойчивые минералы, в сравнении с валовыми пробами и грубыми фракциями неизменно богаче SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, K₂O, Li, Rb, Zr, Th, U. Икряные руды содержат максимальные количества Fe₂O₃, аномально богаты Ba, Sr и Mn в участках развития баритовой и родохрозитовой цементации и обеднены силикатным материалом. Для икряных руд характерны резкие всплески содержаний As и V, тогда как количества Zr и Th во всех валовых пробах изменяются незначительно. Размерные фракции икряных руд по химическому и фазовому составу подобны таковым коричневых руд. Анализ распределения бора и лития – типоморфных элементов для грязевулканического процесса – указывает на отсутствие заметного вклада грязевулканических флюидов в общий геохимический фон среды киммерийской седиментации в пределах Камыш-Бурунской мульды.

Впервые для керченских руд удалось: (i) визуализировать внутреннюю микроморфологию рудных частиц и установить характер распределения в них элементов-примесей методом сканирующей электронной микроскопии; (ii) определить микроэлементный и изотопный составы карбонатов Fe, Mn и Ca, слагающих отдельные горизонты руд, цементы, фаунистические останки; (iii) охарактеризовать распределение ∑REE+Y в валовых пробах керченских железных руд, их гранулометрических фракциях, понтийском известняке и отдельных минералах; (iv) определить особенности локализации, морфологии и состава аллотигенных (детритовых) фосфатов REE и Y; (v) детально охарактеризовать аутигенные Fe²⁺-содержащие фосфаты, а также водные фосфаты LREE (фазы рабдофанового типа).

Оолиты, как правило, обладают массивным Fe-(окси)гидроксидным или глинистым ядром и концентрически-зональной оболочкой. При использовании методов высокого разрешения (СЭМ) в структуре оболочки можно выделить концентров различной мощности, несколько десятков преимущественно состоящих либо из Fe-(окси)гидроксидов, либо Fe-силикатного материала. Распределение фосфора в ядрах и оболочках оолитов достаточно равномерное. Псевдооолиты монолитны и лишены концентрической зональности. Они состоят из Fe(Mn)-(окси)гидроксидов при подчиненном количестве силикатного материала и содержат многочисленные, неокатанные и хаотически расположенные частицы ультраустойчивых минералов различного размера. Псевдооолиты часто окружены узкой каймой обрастания, похожей на корку пустынного загара и резко обогащенной Mn и V. Рудные частицы часто рассечены нерегулярными трещинами, которые иногда выполнены Fe-Mn карбонатами; спорадически в их трещинах и порах располагаются аутигенные водные фосфаты LREE.

Карбонаты руд и цементов отличает широкая изменчивость изотопного состава углерода на фоне малой вариативности состава кислорода, тогда как соответствующие величины δ^{13} С и δ^{18} О фаунистических останков типичны для морских органогенных карбонатов.

Понтийский базальный рудный горизонт известняк И содержат минимальные количества ∑REE+Y – в 3-5 раз меньше, чем в PAAS. *Карбонатные* руды в 2 раза беднее REE и Y, чем PAAS; им присуще обогащение MREE при умеренном содержании HREE. Коричневые руды обогащены $\Sigma REE+Y$, максимальные количества которых сосредоточены в тонких (<0.25 мм) фракциях этих руд. Валовые пробы и грубые (≥0.25 мм) фракции коричневых руд значимо обогащены MREE (в среднем в 3-4 раза относительно PAAS). В сравнении с ними тонкие фракции этих руд неизменно богаче как MREE, так и LREE (в среднем в 7 и 9 раз относительно PAAS, соответственно). Икряные руды аномально богаты ∑REE+Y, соответствующие содержания сопоставимы с таковыми промышленных редкоземельных месторождений КНР, связанных с корами выветривания. Тонкие (<0.25 мм) фракции этих руд резко обогащены LREE и MREE (в 11 и 17 раз, соответственно), и умеренно – HREE (в 5 раз) относительно PAAS.

Типоморфные для керченских руд Fe²⁺-содержащие фосфаты – вивианит и анапаит – крайне бедны \sum REE+Y и не вносят сколько-нибудь заметного вклада в их общий редкоземельный бюджет. Основной ресурс LREE в тонких фракциях двух главных промышленных типов керченских руд (коричневых и икряных) обеспечивает аутигенная фосфатная минерализация, тогда как ультраустойчивые терригенные минералы REE и Y имеют второстепенное значение. По особенностям химического состава аутигенные REE фосфаты можно квалифицировать как рабдофан (Ce(PO₄) \cdot (0.7-1)H₂O); от аллотигенного монацита они отличаются отсутствием Th, постоянным присутствием Ca и спорадическим – сульфатной серы. Собственных минералов MREE в рудах обнаружено не было.

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

Фанерозойские осадочные оолитовые железняки, в которых сосредоточено ~14 % общемировых запасов железа, являются одним из важнейших типов осадочных Fe руд (рисунок 5.1) [Zitzmann, 1978; McGregor et al., 2010]. Вплоть до новейшего времени именно оолитовые руды имели первостепенное промышленное значение, поскольку: (i) они широко распространены почти на всех континентах (таблица 5.1), (ii) они содержат высокие концентрации железа в легко извлекаемых формах (в среднем 43.8-68.9 мас. % Fe₂O_{3 общ.}, при 7.2-20.9 мас. % SiO₂ и 3.3-7.5 мас. % Al₂O₃, таблица 5.2) и обогащены рядом легирующих компонентов (Mn, V, Cr, Ni, таблица 5.2); (iii) горноэксплуатационные условия таких месторождений обычно благоприятны для отработки относительно дешевым открытым способом [Браун и др., 1957]. Вместе с тем переработку осадочных оолитовых руд осложняет их тонкая зернистость и высокие содержания примесей P_2O_5 (в среднем до 3 мас. %) и As (в среднем до 750 ppm), — крайне нежелательных при металлургическом переделе (таблица 5.2). В настоящее время отработка месторождений руд этого типа резко сократилась.

Долгое время основной интерес к этому типу Fe руд был обусловлен их ресурсным потенциалом. Такого рода прогнозно-металлогенические исследования, проводившиеся десятки лет, дали огромный фактический материал и позволили установить главные факторы, контролировавшие образование оолитовых Fe руд. На сегодня известно, что большинство наиболее крупных и богатых аккумуляций оолитовых Fe руд было сформировано в переходных обстановках на границе суши и морских бассейнов (по М. Кимберли – в мелководных внутренних морях, формация бескремнистых оолитовых железняков (SCOS-IF) [Kimberley, 1989]). Обязательным условием их формирования является незначительный привнос



Рисунок 5.1. Схема распространения фанерозойских месторождений и рудопроявлений осадочных оолитовых железных руд. Общая информация об этих объектах дана в таблице 5.1.

| Месторождение / рудопроявление | Запасы железа (Мт) | Содержание железа (мас. %) | Источник железа | Источник |
|--|-----------------------|-------------------------------|--|--|
| Континентальные | | 、 、 / | | |
| <i>Болотные</i> Сомино и Половинкино (Q _h), Карелия, Россия | _ | | Метеорные воды, богатые Fe ²⁺ | Фелицын, Богомолов, 2016 |
| Подравина (Q), Хорватия | _ | | | Brenko et al., 2021 |
| Вади Хусайния (J ₂ b), Сирийская пустыня, Ирак | 0.08* | <30 | Глубоко выветрелые породы Аравийского щита | Skoček et al., 1971; Al-Bassam, Tamar- Agha, 1998; Tobia et al., 2019 |
| Речные | 0.20 | <u>(</u>) | | |
| Канди (Ұз), Бенин | 0.30 | ~60 | — | Fatiou et al., 2019 |
| Кутан-Булак (₽3), Казахстан | 40 | ~30 | Выветрелые континентальные породы | Браун и др., 1957; Голубовская, 2005 |
| Лисаковское (P ₂), Казахстан | 1700 | ~40 | (i) Коры выветривания (MZ)(ii) Морские Fe осадки (K₃) | Браун и др., 1957; Голубовская, 2003; 2005; Rudmin et al., 2021 |
| Озерные | | | | |
| Пяозеро (Q), Карелия, Россия | | — | Метеорные воды, богатые Fe ²⁺ | Кулешевич и др., 2010 |
| Кок-Булак (Р ₃), Казахстан | 1200 | ~40 | Выветрелые континентальные породы | Браун и др., 1957; Голубовская, 2005 |
| Смешанные | | | - | |
| Эстуарные | 0.52 | 20 | D | U |
| Синара-теча (К281-кпп), Курганская область, Россия | 0.33 | ~30 | поролы | новоселов и др., 2018 |
| Лагунные | | | породы | |
| Джебел Анк (₽2-N1), Тунис | ~0.02 | 50 | (i) Глауконитовые песчаники, подвергшиеся гальмиролизу(ii) Континентальные породы | Garnit, Bouhlel, 2017 |
| Морские | | | | |
| Прибрежные | | 25 | D | Kinghadan 1090 |
| Пас-де-Рио (¥2), Колумоия | | ~33 | выветрелые континентальные породы | Kimberley, 1980 |
| формация Бед Херт (не древнее К ₃), Альберта, Канада | 1.1 | ~35 | | Petruk, 1977; McGregor et al., 2010 |
| бассейн Минетт (J ₁ p-t), Франция и Люксембург | 4000 | <50 | Выветрелые породы | Mücke, Farshad, 2005 |

Таблица 5.1. Общая информация о месторождениях и рудопроявлениях фанерозойских осадочных железных руд.

| Продолжение таблицы 5.1 | | | | |
|--|-----------------------|-------------------------------|---|--|
| Месторождение / рудопроявление | Запасы железа (Мт) | Содержание железа (мас. %) | Источник железа | Источник |
| Морские Прибрежные формация Ред Маунтин (S ₁), Юго-Восточный регион, | | <30 | | Baarli et al., 1992; Mücke, Farshad, 2005; |
| США Сен-Обен-де-Шато (О ₁), Армориканский массив, Франция | | ~50 | _ | Gloaguen et al., 2007 |
| Нурра (О ₃), Сардиния, Италия | — | | Выветрелые континентальные | Franceschelli et al., 2000 |
| Шельфовые мелководные Хаддат-Ас-Шам (₽2-N1), Саудовская Аравия | _ | _ | Шамозитовые глины | Taj, Mesaed, 2013 |
| Джебел Хад (₽2і-l), Алжир | _ | 50 | Выветрелые железистые породы | Diab et al., 2020 |
| Бакчар (Р ₁₋₂ - K ₂ s), Томская область, Россия | 400 | >30 | (i) Выветрелые континентальные мафические породы (ii) Гидротермальные флюиды и/или метеорные воды | Rudmin et al., 2019; 2020a,6 |
| группа Шемшак (Ј ₁₋₂), Иран | _ | ~20 | Латеритные коры выветривания | Rahiminejad, Zand-Moghadam, 2018 |
| Гаара (Р-С), Сирийская пустыня, Ирак | 0.08* | <30 | Породы Аравийского щита | Tobia et al., 2014; 2019 |
| Вади-Ас-Шати (D ₃ f-C ₁ t), Ливия | 3 | ~40 | Выветрелые континентальные породы | McGregor et al., 2010; Shaltami et al., 2017 |
| формация Янмаба (D1), провинция Сычуань, Китай | | <50 | Выветрелые континентальные породы | Li et al., 2021 |
| Шельфовые (без указания обстановки) Бахария (P2 ² - K28), Египет | 0.27** | ~50 | (i) Глауконит, претерпевший гальмиролиз (ii) Fe-содержащие минералы подстилающих пород (iii) Гидротермальные растворы | Salama et al., 2012; Baioumy et al., 2014; Afify et al., 2018 |
| Агбаджа (K2km-m), штат Коги, Нигерия | 2*** | | — | Mücke, 1999 |
| Группа Асуан (K ₂ k-st), Египет | — | — | Выветрелые континентальные породы | Mücke, Farshad, 2005; Baioumy, 2017 |

| Продолжение таблицы 5.1 | | | | |
|--|-----------------------|-------------------------------|-------------------------|-----------------|
| Месторождение / рудопроявление | Запасы железа (Мт) | Содержание железа (мас. %) | Источник железа | Источник |
| Шельфовые (без указания обстановки) | | · | | |
| Халлекис (О ₂), Швеция | | _ | Вулканический пепел | Sturesson, 1992 |
| Примечание. Общие запасы железа: * = Сирийской пусты | ни, ** = региона І | Бахария, *** = ба | ссейна Среднего Нигера. | |

| | Конт | иненталь | ные | | Морские | | | Керченские |
|------------------------------------|----------|----------|---------|------------|-------------|--------------|-----------|------------|
| Компонент | Г | D | 0 | Π | Шельфовые | Без указания | Смешанные | железные |
| | Болотные | Речные | Озерные | приорежные | мелководные | обстановки | | руды |
| Fe ₂ O _{3общ.} | 46.10 | 49.91 | 58.92 | 48.68 | 43.75 | 58.69 | 68.68 | 54.27 |
| MnO | 3.89 | 1.78 | 1.11 | 0.14 | 0.56 | 0.50 | 0.55 | 2.41 |
| SiO ₂ | 20.57 | 19.28 | 7.22 | 20.96 | 24.97 | 17.65 | 7.86 | 16.96 |
| Al_2O_3 | 5.65 | 4.19 | 3.28 | 7.45 | 5.48 | 6.12 | 5.10 | 3.95 |
| P_2O_5 | 2.73 | 1.27 | 3.18 | 1.56 | 1.04 | 2.44 | 1.99 | 2.17 |
| | | | | | | | | |
| V | | | | 711 | 788 | 460 | 812 | 351 |
| Cr | 75.3 | 292 | — | 113 | 230 | 189 | 115 | 60.6 |
| Ni | | 48.2 | — | 58.2 | 104 | 89.0 | 242 | 133 |
| As | | 71.6 | — | 126 | 204 | 13.8 | 30.5 | 754 |
| Zr | 34.4 | 29.7 | | 124 | 199 | 219 | 65.6 | 40.5 |
| Th | 5.49 | 3.22 | | 15.3 | 36.8 | 2.79 | | 5.24 |
| U | 2.36 | 2.72 | | 7.36 | 14.0 | 5.23 | | 1.23 |
| | | | | | | | | |
| Y | 13.0 | 26.6 | 52.0 | 49.4 | 60.2 | 113 | 67.7 | 64.6 |
| La | 18.4 | 10.3 | 35.7 | 48.0 | 48.1 | 48.5 | 28.6 | 84.5 |
| Ce | 35.8 | 31.6 | 109 | 58.1 | 151 | 124 | 147 | 160 |
| Pr | 15.0 | 3.83 | | 17.4 | 18.6 | 15.8 | 15.4 | 22.6 |
| Nd | 4.18 | 12.8 | | 36.7 | 73.0 | 72.7 | 76.6 | 98.8 |
| Sm | 3.22 | 4.56 | 33.8 | 9.62 | 17.1 | 18.3 | 14.6 | 20.1 |
| Eu | 0.81 | 1.17 | 3.07 | 5.09 | 4.90 | 5.35 | 3.62 | 5.49 |
| Gd | 2.89 | 4.83 | | 10.6 | 18.1 | 22.4 | 18.8 | 20.2 |
| Tb | 0.43 | 0.98 | 1.46 | 4.83 | 3.20 | 3.68 | 2.51 | 2.74 |
| Dy | 2.47 | 5.39 | | 9.31 | 15.9 | 20.6 | 17.9 | 15.8 |
| Но | 0.50 | 1.06 | | 3.38 | 3.28 | 3.87 | 4.27 | 2.90 |
| Er | 1.41 | 3.11 | | 4.63 | 8.69 | 10.4 | 12.0 | 8.28 |
| Tm | 0.24 | 0.90 | | 2.57 | 1.50 | 1.41 | 1.69 | 1.05 |
| Yb | 1.28 | 3.22 | 10.1 | 4.12 | 7.60 | 8.19 | 10.7 | 6.14 |
| Lu | 0.20 | 1.13 | 1.55 | 74.9 | 15.7 | 1.12 | 1.47 | 0.82 |
| ∑REE | 86.8 | 84.8 | 195 | 289 | 386 | 357 | 355 | 449 |

Таблица 5.2. Средний макро- (в мас. %) и микрокомпонентный (в ppm) состав осадочных железняков из различных обстановок седиментации.

Примечание. Болотные: Вади-Хусейния, Ирак [Skoček et al., 1971]; Сомино и Половинкино, Россия [Фелицын, Богомолов, 2016], Подравина, Хорватия [Brenko et al., 2021]. *Речные:* Канди, Бенин [Fatiou et al., 2019]; Кутан-Булак и Лисаковское, Казахстан [Голубовская, 2003; 2005; Rudmin et al., 2021]. *Озерные:* Кок-Булак, Казахстан [Голубовская, 2005], Пяозеро, Россия [Кулешевич и др., 2010]. *Смешанные (лиманные, лагунные, эстуарные, дельтовые):* Кара-Сандык, Казахстан [Голубовская, 2005]; Джебел Анк, Тунис [Garnit, Bouhlel, 2017]; Синара-Теча, Россия [Новоселов и др., 2018]. *Морские прибрежные:* формация Бед Херт, Канада [Petruck, 1977; Kafle, 2011]; Нурра, Италия [Franceschelli et al., 2000]; Сен-Обен-де-Шато, Франция [Gloaguen et al., 2007]. *Морские шельфовые мелководные:* Хаддат-Ас-Шам, Саудовская Аравия [Тај, Mesaed, 2013]; Гаара, Ирак [Tobia et al., 2014]; группа месторождений Шемшак, Иран [Rahiminejad, Zand-Moghadam, 2018]; Вади-Ас-Шати, Ливия [Shaltami et al., 2017]; Бакчар, Россия [Rudmin et al., 2019а]; Джебел Хад, Алжир [Diab et al., 2020]; формация Янмаба, Китай [Li et al., 2021]. *Морские (без указания обстановки):* Асуан, Египет [Мücke, Farshad, 2005; Baioumy et al., 2017]; плато Агбаджа, Нигерия [Mücke et al, 1999]; Турабах, Саудовская Аравия [Taj et al., 2017]. *Керченские железные руды:* авторские данные.

силикатного материала [Maynard, 1986; Kimberley, 1989; Young, 1989; Холодов и др., 2012]. Главным источником железа для образования этих аккумуляций большинство исследователей считают речной сток [Maynard, 1986; Franceschelli et al., 2000; Mücke, Farshad, 2005; Холодов и др., 2012; Baioumy, 2017; Rahiminejad, Zand-Moghadam, 2018; Новоселов и др., 2018; Li et al., 2021]. Ряд специалистов рассматривали гальмиролиз в качестве главного процесса извлечения железа из горных пород морского дна [Salama et al., 2012; Baioumy et al., 2014; Garnit, Bouhlel, 2017], а также поступление железа из гидротермального [Kimberley, 1989; Afify et al., 2018; Rudmin et al., 2019] или вулканогенного [Sturesson, 1992; Taj et al., 2017] источников. Модель формирования оолитов также остается дискуссионной. Большинство исследователей рассматривают оолитовые образования как результат массовой коагуляции Fe коллоидов на геохимическом барьере, возникающем при смешении пресных и соленых вод [Шнюков, 1965; Maynard, 1986; Холодов и др., 2012]. Для формирования подобных агрегатов наиболее благоприятны гидродинамически подвижные среды с различной интенсивностью волновой деятельности и геометрией волн [Шнюков, 1965; Андреева, 1984]. В обзоре Т.П. Янга [Young, 1989] суммированы иные гипотезы их образования: (i) замещение минералами железа оолитов CaCO₃; (ii) прямое осаждение Fe минералов из флюида и рост оолитов по типу микроконкреций; (iii) перемыв латеритных почв и механический перенос гидроксидов железа с последующей их аккумуляцией на морском мелководье. Оолитовые железняки, возникшие в континентальной обстановке (болотные, озерные и аллювиальные), менее распространены, имеют меньшую промышленную значимость и изучены не так обстоятельно, как их морские аналоги. В конце XX в. исследование роли микроорганизмов [Konhauser, 1998; Konhauser et al., 2011] и влияния глобальных геологических факторов (например, вулканизма, аноксических событий в океане) на формирование рудных образований стимулировали новую волну интереса к оолитовым Fe рудам, как важному источнику генетической информации [Van Houten, Bhattacharyya, 1982; Van Houten, 1986; Van Houten, Arthur, 1989].

Одним из общепринятых подходов к решению вопросов, касающихся источников вещества, условий седиментации и диагенеза Fe-Mn осадков, является маркеров. Наиболее использование геохимических часто анализируют соотношения редокс-чувствительных элементов (Ni, Co, Cu, As, Mo, V, Pb) [Toth, 1980; Choi, Hariya, 1992; Nicholson, 1992] и профили распределения REE и Y [Bau et al., 2014; Yang et al., 2017]. Эти подходы эффективны и в отношении оолитовых Fe руд, что подтверждено многочисленными работами [Baioumy et al., 2014, 2017; Afify et al., 2018; Garnit, Bouhlel, 2017; Новоселов и др., 2018; Rudmin et al., 2019а; 2020; 2021]. Интерес к изучению состава и бюджета *SREE+Y*, сосредоточенных в оолитовых Fe рудах, резко возрос в связи с кризисом предложения 2011 г. Этот кризис, вызванный агрессивной экспортной политикой КНР – монопольного производителя на этом рынке, вынудил страны-потребители редкоземельного сырья срочно искать его источники за пределами Китая [Chakhmouradian, Wall, 2012; Hatch, 2012; Wall, 2014]. Традиционные руды REE и Y имеют магматический генезис. После 2011 г. в качестве альтернативного источника первичного сырья (или нетрадиционных руд REE и Y) были охарактеризованы угли [Seredin, Dai, 2012], бокситы [Mongelli et al., 2014; Mondillo et al., 2019; Gamaletsos et al., 2019; Gibaga et al., 2022], латериты [Aiglsperger et al., 2016], фосфориты [Emsbo et al., 2015], глубоководные илы [Kato et al., 2011; Iijima et al., 2016], Fe-Mn конкреции [Toro et al., 2020]. Осадочные оолитовые Fe руды, нередко обогащенные *SREE*+Y (рисунок 1.2, таблица 5.2), также привлекли внимание как потенциальный нетрадиционный источник REE и Y. Однако именно в отношении этого типа руд существует дефицит информации о формах нахождения REE и Y. Точная диагностика форм нахождения этих элементов имеет принципиальную важность, поскольку именно они в значительной мере определяют технологию обогащения руд, полноту извлечения REE и рентабельность добычи в целом.

Цели настоящей главы: (i) охарактеризовать уровни накопления и формы нахождения REE и Y в керченских железных рудах; (ii) реконструировать условия

формирования руд и возможные механизмы накопления REE и Y; (iii) дать оценку перспектив использования керченских руд как нетрадиционного источника REE.

5.1. Обзор существующих представлений о механизмах аккумуляции REE и Y в морских осадках

Главным источником REE и Y в океане признан речной сток и заключенное нем влекомое, взвешенное и растворенное вещество. Геохимические В характеристики этого вещества задает совокупный набор пород площади водосбора. Второстепенное значение в качестве источников REE и Y могут иметь процессы эолового И ледникового переноса материала, гальмиролиз И гидротермальная активность [Дубинин, 2004; Bau et al., 2014; Geibert, 2018].

5.1.1. Аллотигенные минералы REE и Y в морских осадках (влекомое и взвешенное вещество речного стока)

Наиболее распространенными REE-содержащими минералами, переносимыми реками во влекомом и взвешенном состоянии, являются монацит ((LREE,Th)(PO₄)) и ксенотим ((Y,HREE)(PO₄)). Это характерные акцессорные минералы многих магматических пород, их дифференциатов и связанных с ними метаморфических метасоматитов, a также И гидротермальных пород [Chakhmouradian, Zaitsev, 2012; Chakhmouradian, Wall, 2012; Wall, 2014; Voncken, 2016; Singh, 2020]. Помимо образования собственных фаз редкоземельные элементы и иттрий также способны входить в некоторые минералы в значительных количествах как изоморфные примеси. Максимальные их количества характерны для минералов из щелочных комплексов. Например, минералы супергруппы апатита (Ca₅(PO₄)₃(F,Cl,OH,CO₃)) могут содержать до 10-12 мас. % REE₂O₃ (преимущественно LREE) [Chakhmouradian, Wall, 2012; Ihlen et al., 2013; Kogarko, 2018], циркон (ZrSiO₄) – до 10 мас. % (преимущественно HREE и Y) [Hoskin, 2005; Hoshino, Ishihara, 2007; Hoshino et al., 2012; Левашова и др., 2015; Макеев, Скублов,

2016], титанит (CaTiSiO₅) – до 3 мас. % (преимущественно HREE) [Della Ventura et al., 1999; Tiepolo et al., 2002]. Обладая высокой химической и механической устойчивостью, все эти минералы способны накапливаться в прибрежных осадках, где иногда формируют промышленно значимые аккумуляции [Kudrass, 2000; Rona 2008]. В целом в прибрежных осадках набор REE-содержащих аллотигенных минералов преимущественно определяет петрофонд областей сноса. Дальность переноса и суммарное количество таких минеральных частиц в осадке зависят от палеоклимата, типа и мощности профилей выветривания, гидрологических и гидродинамических условий водоемов аккумуляции.

5.1.2. Растворенный речной сток: фракционирование REE и Y между твердыми фазами осадка, морскими и поровыми водами

Растворенный речной сток состоит из коллоидной и истинно растворенной компонент. При смешении речных и морских вод происходит эффективное удаление редких земель из раствора во взвесь путем коагуляции коллоидов и сорбции REE на поверхности частиц Fe(Mn)-(окси)гидроксидов, глинистых минералов и органического вещества [Hoyle et al., 1984; Goldshtein, Jacobsen, 1988; Elderfield et al., 1990; Sholkovitz, 1993, 1995; Дубинин, 2004; Haley et al., 2004; Liu et al., 2017]. В растворах фракционированием REE и Y управляет конкуренция между процессами их комплексообразования и адсорбцией на различных матрицах [Elderfield et al., 1988; Sholkovitz, 1990; Sholkovitz et al. 1994; Quinn et al., 2004; 2006]. В морских водах (pH = 7-8) лантаноиды преимущественно образуют карбонатные комплексы (86-98 % от общего количества элемента в растворе [Cantrell, Byrne, 1987]): положительно заряженные монокарбонатные $- [Ln(CO_3)]^+$ и отрицательно заряженные бикарбонатные $[Ln(CO_3)_2]^-$. Согласно расчетам [Schijf et al., 2015], в морских водах (с соленостью 35 % и pH = 8.2) только для La и Ce характерно преобладание монокарбонатных комплексов над бикарбонатными. Остальным редкоземельным элементам присуще преобладание форм [Ln(CO₃)₂]⁻

над $[Ln(CO_3)]^+$, причем для Pr и Nd соотношения между комплексами $[Pr(CO_3)_2]^-/[Pr(CO_3)]^+$ и $[Nd(CO_3)_2]^-/[Nd(CO_3)]^+$ составляют 1.4 и 1.3, соответственно. Для MREE и HREE характерны бикарбонатные комплексы (соответствующие отношения – 2.5-5 и 5-10).

В морских водах Fe-(окси)гидроксиды, поверхность которых при pH ≈ 8 заряжена положительно (pH точки нулевого заряда FeOOH ≥ 7 [Kosmulski, 2016]), преимущественно сорбируют бикарбонатные комплексы [Ln(CO₃)₂]⁻ и, как следствие, опережающе аккумулируют MREE, а также Pr и Nd. Это и определяет характерный профиль распределения REE в осадках такого состава [Quinn et al., 2006]. Многочисленные исследования фанерозойских морских осадков независимо подтверждают этот вывод – Fe-(окси)гидроксидам присуще стойкое обогащение MREE [Дубинин, 2004; Kim et al., 2012; Surya Prakash, 2012; Bau et al., 2014].

Поскольку обсуждение деталей процессов сорбции REE и У глинами, органическим веществом и Mn-(окси)гидроксидами выходит за рамки настоящей работы, охарактеризуем их в самом общем виде. Исследования [Byrne, Kim, 1990; Byrne, Sholkovitz 1996; Bolhar et al., 2004; Freslon et al., 2014; Hathorne et al., 2015; Schijf et al., 2015] показали, что глины и органическое вещество преимущественно удаляют из морской воды LREE. Реальная картина сорбции REE и Y (окси)гидроксидами Mn очень сложна. В теории и лабораторном эксперименте эти фазы должны избирательно сорбировать монокарбонатные комплексы [Ln(CO₃)]⁺ и [Y(CO₃)]⁺ [Koeppenkastrop, De Carlo, 1992; Bau, Koschinsky, 2009] (pH точки нулевого заряда Mn-(окси)гидроксидов < 6 [Kosmulski, 2016]), что в природных системах наблюдается не всегда. Важной особенностью (окси)гидроксидов Мп является их способность катализировать окисление Ce(III) до Ce(IV) и удерживать Ce(IV) на своей поверхности [Seto, Akagi, 2008; Bau, Koschinsky, 2009; Liu et al., 2018]. В морских осадках Mn-(окси)гидроксидам обычно присуще слабое обогащение MREE в сочетании с положительными Ce* и Y* аномалиями [Surya Prakash, 2012; Sasmaz et al., 2020; 2021; Toro et al., 2020].

В насыщенных кислородом морских водах также происходит окисление Се, по реакции [Nozaki, 2001]:

$$Ce^{3+} + 2H_2O = Ce^{4+}O_2 + 4H^+ + e^{-}$$

Церианит (CeO₂), вследствие его низкой растворимости, накапливается в осадке и выводится тем самым из цикла сорбции-десорбции [Ohta, Kawabe, 2001]. Как следствие, типичные спектры распределения (REE+Y)_N морских вод демонстрируют обогащение HREE, а также отрицательную Ce* и положительную Y* аномалии [Sholkovitz, 1990; Nozaki, 2001; Дубинин, 2004; Censi et al., 2010]. Указанные особенности аккумуляции REE морскими водами и Fe(Mn)-(окси)гидроксидами устойчивы и, по сути, являются их геохимическими метками.

Исследования цикла REE в морских осадках выявили существенную роль диагенеза формировании геохимических меток В ряда компонентов: (окси)гидроксидов Fe и Mn [Kim et al., 2012; Surva Prakash, 2012; Liao et al., 2019], аутигенных карбонатов [Della Porta et al., 2015; Smirzka et al., 2019] и фосфатов [Chen et al., 2015; Zhang et al., 2016]. Дж. Янгом с соавторами [Yang et al., 2017] была разработана принципиальная модель фракционирования REE между твердыми фазами (Fe(Mn)-(окси)гидроксидами, карбонатами и фосфатами Fe²⁺) и жидкостью – морскими и поровыми водами. В процессах диагенеза твердые фазы морских осадков наследуют распределение REE, присущее поровым водам, которое в свою очередь, зависит от окислительно-восстановительных условий в осадке. По мере развития диагенетических преобразований каждый компонент осадка приобретает свой уникальный профиль распределения REE (рисунок 5.2). Рассмотрим предложенную Дж. Янгом и соавторами [Yang et al., 2017] схему в применении к морским осадкам с преобладанием Fe(Mn)-(окси)гидроксидов.

Незрелый (свежий) Fe-Mn осадок, погружаясь всего на несколько десятков сантиметров, перемещается из зоны насыщенных кислородом поровых вод, где микробиальное дыхание происходит аэробным способом, в зону, где тип дыхания меняется и бактерии и археи потребляют $(NO_2)^-$, $(NO_3)^-$, Mn- и Fe-(окси)гидроксиды, $(SO_4)^{2-}$ и CO₂ [Canfield, Thamdrup, 2009; Raiswell, Canfield, 2012].



конфигурация (REE+Y)_N спектров фаз

Рисунок 5.2. 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].
Метаболическое потребление этих соединений как акцепторов электронов происходит в строгом порядке: $(NO_2)^{-} \rightarrow (NO_3)^{-} \rightarrow Mn$ -(окси)гидроксиды \rightarrow Fe-(окси)гидроксиды \rightarrow (SO₄)²⁻ \rightarrow CO₂. Тем самым микробиальные сообщества формируют в осадке стратифицированные по глубине зоны потребления определенного акцептора электронов или «метаболические зоны». В общем случае, потребления метаболической зоне Мп-(окси)гидроксидов соответствует геохимическая зона аккумуляции в растворе (поровых водах) Mn²⁺ (марганцевая зона), зоне потребления Fe-(окси)гидроксидов – Fe²⁺ (железистая зона), сульфатов – H₂S (сульфидная зона), углекислого газа – CH₄ (метановая зона) [Canfield, Thamdrup, 2009]. Геохимические зоны могут частично перекрываться (рисунок 5.3.). Таким образом, окислительно-восстановительные условия в осадке в значительной мере связаны типом микробиального метаболизма.

В средах с дефицитом кислорода и азота, Мп- и Fe-восстанавливающие бактерии окисляют разнообразные органические субстраты путем переноса электронов на нерастворимые (окси)гидроксиды Мп и Fe. При восстановительном растворении Fe(Mn)-(окси)гидроксидов, сорбированные на них элементы, в частности REE, десорбируются и переходят в поровые воды. При повторном окислении Fe-Mn осадка (вызванном, например, изменением уровня моря) REE способны вновь адсорбироваться на Fe(Mn)-(окси)гидроксидах [Ruttenberg, 2003; Yang et al., 2017].

В осциллирующих условиях раннего диагенеза повторяющиеся процессы окисления-восстановления Fe(Mn)-(окси)гидроксидов и связанная с ними сорбциядесорбция REE имеют гистерезисный характер. В лабораторных экспериментах Лю и соавторы [Liu et al., 2017] показали, что десорбция REE, сорбированных на Fe-(окси)гидроксидах, никогда не бывает полной. При исходном pH = 8.3 уровень накопления LREE, MREE, HREE на Fe-(окси)гидроксидах одинаков. При уменьшении pH до 6.9 LREE десорбируются практически целиком (~95 %), MREE – на 87 %, а HREE лишь на ~75 %. Окислительно-восстановительные процессы в осадке от цикла к циклу способствуют постепенному и последовательному росту



Рисунок 5.3. Обобщенная схема, иллюстрирующая стратификацию по глубине зон потребления определенных акцепторов электронов (метаболических зон) и соответствующих им геохимических зон в осадке по [Canfield, Thamdrup, 2009].

общего уровня аккумуляции редкоземельных элементов на Fe(Mn)-(окси)гидроксидах при опережающем накоплении MREE.

Морские Fe(Mn)-(окси)гидроксидные осадки систематически обогащены не только REE и Y, но и фосфором [Mücke et al, 1999; Franceschelli et al., 2000; Mücke, Farshad, 2005; Kafle, 2011; Rudmin et al., 2019б; Некипелова и др., 2022] (таблица 5.2), который преимущественно сорбирован в форме (PO₄)³⁻ [Gao, Mucci, 2003]. фосфором Обогащение достигает максимальных уровней В осадках, сформированных в биопродуктивных прибрежных и мелководных шельфовых обстановках (таблица 5.2). Циклическое растворение Fe-(окси)гидроксидов сопровождается одновременным накоплением в поровых водах (PO₄)³⁻ и REE³⁺ с преобладанием LREE (вследствие их преимущественной (95 %) десорбции) [Liu et al., 2017]). Поскольку фосфаты REE обладают низкими произведениями растворимости ($\log K_{sp}^0 = -24 \div -26$ при T = 25°C), они наряду с карбонат-(франколитом) (Ca₅(PO₄,CO₃,OH)₃F), фторапатитом также могут являться эффективными концентраторами Р и LREE в морских осадках [Jonasson et al., 1985; Firsching, Brune, 1991; Byrne, Kim, 1993]. Справедливость этого теоретического вывода подтверждают находки в диагенетически преобразованных морских песчаниках рабдофана $(LREE(PO_4) \cdot (0.7-1)H_2O)$ И LREE-алюмофосфатов: флоренсита (CeAl₃(PO₄)₂OH₆), горсейксита ((Ba,LREE)Al₃(PO₄)(PO₃OH)(OH)₆) и крандаллита ((Ca,LREE)Al₃(PO₄)(PO₃OH)(OH)₆) [Rasmussen, 1996; Rasmussen et al., 1998; Pe-Piper, Dolansky, 2005]. Недавно было установлено, что в оолитовых Fe рудах водные фосфаты LREE также могут быть важными минеральными хранилищами REE [Salama et al., 2012; Salama, 2014; Новоселов и др., 2018; Rudmin et al., 2019а,б; 2020; 2021], а в случае керченских железных руд фазы рабдофанового типа выступают главным депо LREE (рисунки 3.16; 4.10; таблицы 3.14; 4.8) [Sokol et al., 2020; Некипелова и др., 2021].

Образование Fe-Mn карбонатов в осадках принято связывать с процессом микробиальной редукции Fe(Mn)-(окси)гидроксидов в контакте с поровыми водами умеренной щелочности [Pye et al., 1990; Fredrickson et al., 1998].

Лабораторные эксперименты [Roh et al., 2003] показали, что биотическое восстановление Fe-(окси)гидроксидов влечет за собой переход Fe²⁺ в модельный раствор, отвечающий составу морской воды. Достаточно высокая концентрация (HCO₃)⁻ в таком растворе приводит к осаждению FeCO₃. Метаболическое потребление Fe(Mn)-(окси)гидроксидов происходит в строгом порядке и приводит к последовательному восстановлению $Mn^{4+} \rightarrow Mn^{3+} \rightarrow Mn^{2+}$ и, затем, $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$. потребление Зачастую акцептора электронов идет до его полного исчерпания/расходования, реже происходит одновременное потребление Mn- и Fe-(окси)гидроксидов и синхронное обогащение раствора Mn^{2+} , Fe²⁺ [Canfield, Thamdrup, 2009]. Как следствие, рост родохрозита (MnCO₃) возможен уже в умеренно восстановительных средах, смешанных Mn-Fe карбонатов – в промежуточных редокс-условиях, а сидерита (FeCO₃) – лишь в наиболее восстановленных. Рост аутигенных карбонатов в морских осадках происходит непосредственно из бедных кислородом поровых вод с характерным спектром распределения REE (MREE и HREE максимумы и LREE минимум, обусловленный связыванием LREE в фосфатные фазы). Аутигенные карбонатные минералы наследуют эти особенности распределения REE [Yang et al., 2017] (рисунок 5.1).

В наиболее восстановительных условиях десорбция (PO₄)³⁻-иона из матрицы Fe-(окси)гидроксидов приводит к синхронному обогащению поровых вод Fe²⁺ и (PO₄)³⁻. Тем самым обеспечиваются необходимые условия для роста фосфатов Fe(II), например, вивианита. Согласно [Hsu et al., 2014; Yang et al., 2017], кристаллизация вивианита в морских осадках возможна лишь в узком диапазоне физико-химических условий на границе сульфидной и метановой зон, ниже уровня связывания S²⁻ в пирите. На этом уровне поровым водам присуще значительное обогащение HREE [Yang et al., 2017], которое, как показали наши исследования, наследуют аутигенные Fe²⁺-фосфаты [Sokol et al., 2020; Nekipelova et al., 2023] (рисунок 3.14).

Можно сформулировать заключение, что на этапе раннего диагенеза сложное поведение REE в морских железистых осадках в значительной мере контролируют

биотические процессы – главным образом микробиальное дыхание. В осадке, обогащенном Fe (или Fe и Mn), микробиальные сообщества, последовательно потребляя O_2 , $(NO_3)^-$, Mn-(окси)гидроксиды, Fe-(окси)гидроксиды, $(SO_4)^{2-}$ и CO_2 , формируют стратифицированные «метаболические зоны», для каждой из которых характерен определенный окислительно-восстановительный режим. Им соответствуют геохимические зоны, где в поровых водах аккумулируются характерные побочные продукты метаболических реакций (Mn²⁺, Fe²⁺, H₂S, CH₄). Кроме того, каждая из этих зон характеризуется и собственным профилем распределения REE в сосуществующих твердых фазах и поровых водах (рисунок 5.2). В итоге, каждому компоненту такого осадка оказывается присущ свой уникальный профиль распределения REE. Преобладающие в железистых осадках Fe(Mn)-(окси)гидроксиды обогащены MREE, Fe-Mn карбонаты – MREE и HREE, находящиеся «в меньшинстве» Fe²⁺-фосфаты избирательно аккумулируют HREE. На примере керченских железных руд и руд Бакчарского месторождения (Томская область) впервые было установлено, что LREE способны формировать в железистых осадках свои собственные минеральные фазы: в умеренно восстановительных средах – это водосодержащие фосфаты LREE [Sokol et al., 2020; Некипелова и др., 2021], а в окислительных – церианит (CeO₂) [Rudmin et al., 2019].

КРАТКОЕ РЕЗЮМЕ К РАЗДЕЛУ 5.1

Абсолютная концентрация и профили распределения REE и Y в морских железистых осадках сложного фазового состава являются результирующей индивидуальных вкладов каждого из его компонентов. Общий редкоземельный бюджет шельфовых морских осадков с преобладанием Fe(Mn)-(окси)гидроксидов преимущественно определяют три главных процесса: (i) аккумуляция аллотигенных (детритовых) REE- и Y-содержащих минералов (LREE), (ii) сорбция REE и Y на Fe(Mn)-(окси)гидроксидах (MREE) и, частично, на глинистом веществе и (iii) рост аутигенных минералов REE и Y в ходе диагенеза осадка.

5.2. Особенности накопления REE и Y керченскими Fe рудами: уровни аккумуляции и формы нахождения REE и Y в различных типах руд и их отдельных составляющих

Итоговую концентрацию и распределение REE и Y в осадках сложного состава сообща определяют вклады их индивидуальных компонентов, выявить конфигурации которые позволяет анализ нормализованных спектров распределения (REE+Y)_N. Характерная геохимическая метка морских шельфовых осадков с преобладанием Fe(Mn)-(окси)гидроксидов – пологий экстремум в области MREE в их PAAS-нормализованных спектрах распределения REE+Y. Детритовый материал и аутигенные фазы, возникающие в процессах диагенеза, также способны вносить вклад в итоговый баланс LREE, HREE и Y и определенным образом модифицировать спектр (REE+Y)_N (см. раздел 5.1). Ниже мы рассмотрим особенности распределения REE и Y в двух главных типах промышленных керченских Fe руд (коричневых и икряных), а также в Fe-Mn карбонатных рудах и индивидуальных компонентах всех перечисленных типов руд. Анализ особенностей распределения REE и Y в керченских рудах позволит обоснованно оценить вклады их индивидуальных составляющих в общий редкоземельный бюджет.

5.2.1. Вклад индивидуальных компонентов коричневых руд в их итоговый бюджет *SREE*+Y

Коричневые руды, сложенные Fe-(окси)гидроксидными оолитами (~60-95 об. %) и Fe-силикатным (ферросапонитовым) цементом, обладают умеренными содержаниями \sum REE (288-694 ppm). Нормализованные на PAAS доли (LREE)_N, (MREE)_N, (HREE)_N и Y_N, составляют 22, 45, 28 и 5 % соответственно, что выявляет значимое обогащение коричневых руд MREE и HREE и обеднение LREE относительно PAAS (рисунок 5.4). Для большей части (REE+Y)_N спектров валовых проб и их размерных фракций характерны отрицательные аномалии – отчетливая Y* и умеренная Ce* (рисунок 5.5). Причины их возникновения будут подробно обсуждены в разделе 5.3.1. Макро- и микроэлементные составы валовых проб и грубых (≥ 0.25 мм) фракций коричневых руд близки; особенности распределения в них REE и Y также подобны. Тонкие (< 0.25 мм) фракции этих руд концентрируют слоистые силикаты (15-26 %, таблица А.3), а также аутигенные и аллотигенные фосфаты LREE. Эти фракции значительно богаче *SREE* = 925-2237 ppm (4-10кратное превышение относительно PAAS), главным образом за счет преимущественного накопления MREE и LREE (рисунок 5.6).

Спектры распределения (REE+Y)_N в коричневых рудах и их размерных фракциях однотипны и характеризуется наличием отчетливого экстремума в области MREE. Такая конфигурация спектра типична для морских шельфовых Fe(Mn)-(окси)гидроксидных осадков, претерпевших диагенез. В осциллирующих редокс-условиях раннего диагенеза многократное растворение-осаждение Fe-(окси)гидроксидов влекло за собой повторяющиеся циклы сорбции-десорбции REE и Y. Этот процесс имел гистерезисный характер (т.е. десорбция никогда не была полной (см. раздел 5.1)), вследствие чего от цикла к циклу общий уровень аккумуляции редкоземельных элементов Fe-(окси)гидроксидами последовательно нарастал. Сорбент при этом неизменно сохранял склонность к опережающему накоплению MREE относительно PAAS (рисунки 5.4, 5.5). Таким образом, главный вклад в общий REE+Y бюджет коричневых руд вносят Fe-(окси)гидроксиды.

Тонкие фракции (≤ 0.25 мм) коричневых руд существенно обогащены $\sum \text{REE} = 754-1243$ ppm. При сохранении MREE экстремума (99.8-163 ppm, что в 5-10 раз превышает соответствующие величины в PAAS), тонкие фракции коричневых руд также богаче LREE (580-962 ppm), относительно валовых проб и грубых фракций (196-580 ppm). Как было нами установлено (см. раздел 3.4.2; 4.4), этот дополнительный ресурс LREE в керченских Fe рудах главным образом обеспечивают аутигенные фосфаты LREE. Вклад аллотигенных фосфатов REE и Y и силикатного материала в итоговый баланс этих элементов невелик.



Рисунок 5.4. Нормализованные количества (∑LREE)_N, (∑MREE)_N, (∑HREE)_N и (Y)_N и средние содержания ∑REE+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)гидроксидами, которые преимущественно аккумулируют MREE. Неизмененные (свежие) аутигенные карбонаты Fe и Mn значимо 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.



Рисунок 5.5. PAAS-нормализованные [Taylor, McLennan, 1985] (REE+Y)_N спектры валовых проб руд Fe³⁺-(окси)гидроксидных и карбонатных руд Камыш-Бурунской мульды. Для сравнения приведены (REE +Y)_N спектры базального рудного горизонта и понтийского (N₁³) известняка.



Рисунок 5.6. РААЅ-нормализованные [Taylor, McLennan, 1985] (REE+Y)_N спектры грубых (≥0.25 мм) и тонких (<0.25 мм) фракций, извлеченных из рыхлых и слабосцементированных коричневых и икряных руд Камыш-Бурунской мульды.

Обсудим более подробно вклад фосфатов REE и силикатного материала в общий REE+Y бюджет коричневых руд. Анализ начнем с рассмотрения вопроса о ультраустойчивых терригенных REE-содержащих вкладе минералов (аллотигенных фаз). Главными поставщиками терригенного материала в киммерийский (N₂¹) бассейн седиментации были породы Украинского щита (см. раздел 1.2) – уникальной провинции щелочного магматизма. В этом регионе известно около 50 протерозойских комплексов пород щелочно-ультраосновной (карбонатиты, лампроиты и др.) и габбро-сиенитовой формаций, многие из которых имеют редкометалльную специализацию [Клочков и др., 1984; Кривдик, Ткачук, 1990; Ponomarenko et al., 2013]. Резонно предположить, что с речным стоком с водосборной площади Украинского щита в киммерийские осадки должны были перемещаться и аллотигенные REE- и Y-содержащие минералы. Однако их вклад в интегральный редкоземельный бюджет рудного осадка до сих пор не оценивался. В ходе тщательных поисков с использованием техники СЭМ нам удалось обнаружить в коричневых рудах только единичные зерна монацита-(Ce) и ксенотима-(Y), а также бедного REE и Y циркона. Мельчайшие окатанные зерна и обломки монацита и ксенотима, обогащенные Th и U, располагаются в цементе руд. Особенности состава, морфологии и локализации этих минералов доказывают их аллотигенную (детритовую) природу (см. раздел 3.4.2).

Для оценки вклада аллотигенных REE-содержащих минералов в общий редкоземельный бюджет коричневых руд была построена серия бинарных диаграмм, из которых наиболее информативной оказалась диаграмма \sum REE-Zr (рисунок 5.7). На ней в области низких и умеренных концентраций \sum REE (до 500 ppm) точки составов понтийского известняка, базального рудного горизонта, карбонатных руд, валовых проб коричневых руд, а также их грубых фракций (≥ 0.25 мм) образуют единый крутой тренд ($R^2 = 0.92$), выявляя тем самым частичную связь REE с ультраустойчивыми терригенными минералами. На этой же диаграмме точки составов тонких фракций (< 0.25 мм), наиболее богатых REE, образуют собственный пологий тренд ($R^2 = 0.36$). Изменение угла наклона прямых



Рисунок 5.7. Положение фигуративных точек составов карбонатных руд, валовых проб и гранулометрических фракций коричневых руд (разрез «Аршинцево») на диаграмме ∑REE-Zr.

косвенным образом указывает на смену фаз-концентраторов REE и Y. Их поиск и идентификация также были выполнены с использованием метода СЭМ. Этими фазами оказались аутигенные водосодержащие фосфаты LREE (см. раздел 3.4.2).

Далее обсудим потенциальный вклад в $\sum REE+Y$ бюджет коричневых руд иных фосфатов – типоморфных для керченских руд – вивианита и анапаита. Оба минерала бедны редкоземельными элементами (таблица 3.13): средние величины $\sum REE$ достигают 3.82 ppm в анапаите и всего лишь 0.93 ppm в вивианите. Очевидно, что эти фазы не способны были внести сколько-нибудь заметный вклад в общий $\sum REE+Y$ бюджет керченских руд. Таким образом, главным фосфатом-концентратором REE и вторым по значимости (после Fe-(окси)гидроксидов) депо редкоземельных элементов в коричневых рудах являются аутигенные фазы рабдофанового типа.

Учитывая высокую положительную корреляцию, обнаруженную между \sum REE, SiO₂ и Al₂O₃ (см. раздел 3.2.1), уместно обсудить вклад силикатного материала в редкоземельный бюджет коричневых руд, достаточно богатых Fe²⁺⁻ силикатами (ферросапонитом и продуктами его гидратации и аморфизации). Спектр распределения (REE+Y)_N в обогащенном глиной железистом осадке будет сглаженным/пологим и без отчетливых аномалий Ce*, Eu* и Y* [Bolhar et al., 2004; Маслов, Шевченко, 2019]. В противоположность этому, все спектры распределения (\sum REE+Y)_N в керченских коричневых рудах дифференцированы и демонстрируют значимое обогащение MREE (а в тонких фракциях также и LREE), а также отрицательные аномалии Y* и Ce* (рисунки 5.4, 5.5). Ни уровни обогащения MREE и LREE, ни величины аномалий Y* и Ce* не зависят от содержания SiO₂ или Al₂O₃ в конкретном образце. Взятые сообща, эти факты позволяют сделать вывод, что вклад слоистых силикатов (глинистой компоненты) в редкоземельный баланс коричневых руд незначителен в сравнении с вкладом Fe-(окси)гидроксидов и/или аутигенных фосфатов LREE.

Обобщим полученные результаты. Нормализованные доли (LREE)_N, (MREE)_N, (HREE)_N и Y_N, составляют 22, 45, 28 и 5 % соответственно. Иными

словами, коричневые руды существенно обогащены MREE (в 3-4-крат) и HREE (в 2-3-крат) в сравнении с PAAS, следовательно, накопление REE коричневыми рудами преимущественно контролируют Fe-(окси)гидроксиды. Аккумуляции REE и Y в коричневых рудах в значительной мере способствовали изменения окислительно-восстановительных условий в рудном осадке. Основными механизмами аккумуляции REE в коричневых рудах является их сорбция на Fe-(окси)гидроксидах (с опережающим накоплением MREE) и образование фосфатов LREE. Вклад аккумуляции аллотигенных REE- и Y-содержащих минералов, а также сорбция REE на силикатном материале имели подчиненное значение.

5.2.2. Вклад индивидуальных компонентов икряных руд в их итоговый бюджет <u> <u> </u>*SREE*+Y </u>

Икряные руды на 90-95 об. % состоят из Fe(Mn)-(окси)гидроксидных псевдооолитов (концентрации MnO в псевдооолитах достигают 0.4-5.6 мас. %) и ограничено развитого родохрозит-баритового цемента. В изученных разрезах Камыш-Бурунской мульды эти руды наиболее богаты REE (\sum REE = 411-696 ppm) и Y (85.4-116 ppm). Доли (LREE)_N, (MREE)_N, (HREE)_N и Y_N, составляют 22, 44, 27 и 6 %, что выявляет их значимое обогащение MREE и HREE относительно PAAS (рисунок 5.4). Конфигурация спектров распределения (REE+Y)_N в валовых пробах икряных руд, в целом, сходна с таковой в коричневых. Доли (MREE)_N в икряных и коричневых рудах совпадают – 44 % и 45 %, соответственно. Спектры распределения (REE+Y)_N в икряных рудах более плоские (Gd_N/La_N = 1.61-2.06 и Yb_N/La_N = 0.77-1.29), чем в коричневых, и лишены контрастных аномалий Y* и Ce* (рисунок 5.5). Причины этого будут подробно обсуждены в разделе 5.3.1.

Макро- и микроэлементные составы валовых проб и грубых (≥ 0.25 мм) фракций икряных руд близки; особенности распределения в них REE и Y также подобны. Грубые фракции икряных руд несколько богаче редкоземельными элементами (∑REE = 385-770 ррт) в сравнении с соответствующими фракциями

коричневых руд ($\sum REE = 250-703$ ppm). Тогда как тонкие фракции (≤ 0.25 мм) икряных руд отличаются аномальным количеством $\sum REE = 910-3011$ ppm. Спектры распределения (REE+Y)_N в тонких фракциях икряных руд обладают рядом индивидуальных особенностей. Они демонстрируют (i) резкий рост абсолютных содержаний $\sum REE$ в сравнении с грубыми фракциями и валовыми пробами; (ii) резкое обогащение LREE (Yb_N/La_N = 0.23-0.52) и умеренное – MREE (Gd_N/La_N = 1.29-2.03). Близкое подобие спектров распределения (REE+Y)_N в икряных и коричневых рудах и их фракциях позволяет сделать вывод о единстве механизмов аккумуляции REE и Y в этих типах осадков.

Рассмотрим подробнее процессы сорбции REE Y (Mn)-И на (окси)гидроксидах, которыми обогащены икряные руды в сравнении с коричневыми. Как уже было отмечено, в морских водах (pH = 7-8) лантаноиды по преимуществу образуют отрицательно заряженные комплексы [Ln(CO₃)₂] и в меньшей степени – комплексы [Ln(CO₃)]⁺, тогда как для Y характерен положительно заряженный комплекс [Y(CO₃)]⁺. Как следствие, (окси)гидроксиды Fe, поверхность которых заряжена положительно, избирательно сорбируют из раствора комплексы [Ln(CO₃)₂]⁻ и, тем самым, создают дефицит Y в веществесорбенте и обогащают иттрием морскую воду [Bau, Koschinsky, 2009]. Гидроксиды Mn, поверхность которых заряжена отрицательно, напротив, избирательно сорбируют комплексы [Y(CO₃)]⁺ и [Ln(CO₃)]⁺. Вследствие этого появление в составе матрицы-сорбента больших количеств Mn-(окси)гидроксидов приводит к существенному обогащению Y И дополнительному _ REE. Feee (окси)гидроксидные коричневые руды бедны Y ($Y^* = 0.57 - 0.64$, Y = 38.9 - 59.5 ppm) и содержат умеренные количества REE (Σ REE = 288-694 ppm). Для Fe-Mn икряных руд характерно как обогащение иттрием ($Y^* = 0.84-1.14$, Y = 85.4-116 ppm), так и существенный рост содержаний редкоземельных элементов (SREE = 411-696 ppm).

Тонкие фракции икряных руд аномально обогащены REE с преимущественным вкладом LREE (1204-2632 ppm, что в 8-16 раз превышает

соответствующие величины в PAAS) при сохранении характерного для Fe(Mn)-(окси)гидроксидных керченских руд MREE экстремума. В тонких фракциях икряных руд этот ресурс LREE, главным образом, обеспечивает присутствие обильных аутигенных фаз рабдофанового типа (см. раздел 4.4). Вклад аллотигенных фосфатов REE и Y в редкоземельный бюджет икряных руд незначителен, что подтверждает распределение фигуративных точек состава валовых проб и размерных фракций икряных руд на диаграмме ∑REE-Zr (рисунок 5.8). Поскольку рудные пески и гравелиты, именуемые икряными рудами, бедны силикатным материалом (не более 13 % слоистых силикатов от общего количества кристаллических фаз, таблица A4), его вкладом в общий редкоземельный бюджет икряных руд можно пренебречь.

Сформулируем выводы. Доли (LREE)_N, (MREE)_N, (HREE)_N и (Y)_N в икряных и коричневых рудах практически равны, поскольку главный вклад в УREE+Y бюджет икряных руд вносят (окси)гидроксиды Fe И Mn. При ЭТОМ (окси)гидроксиды Мп дополнительно концентрируют Ү. Соответствующий ресурс аутигенных фосфатов LREE в икряных рудах выше, чем в коричневых, а вклады аллотигенных фосфатов REE и Y и силикатного материала остаются пренебрежимо малыми. Основные механизмы аккумуляции REE в икряных рудах в принципе остаются теми же, что и в коричневых, - это сорбция редкоземельных элементов на (окси)гидроксидах Fe и Mn и образование фосфатов LREE.

5.2.3. Вклад индивидуальных компонентов карбонатных руд в их итоговый бюджет <u>SREE+Y</u>

Карбонатные руды на 80-95 об. % состоят из сидерита (\pm Мп-сидерит) и/или родохрозита, при незначительном количестве силикатного материала и Fe(Mn)-(окси)гидроксидных рудных частиц. Они обладают низкими (до умеренных) содержаниями \sum REE+Y = 130-547 ppm. Доли (LREE)_N, (MREE)_N, (HREE)_N и Y_N, составляют 21, 44, 29 и 6 % соответственно, то есть относительные доли MREE



Рисунок 5.8. Положение фигуративных точек составов проб киммерийских и понтийских осадков на диаграмме ∑REE-Zr. Состав постархейского австралийского глинистого сланца (PAAS) по данным [Taylor, McLennan, 1985].

и HREE в них выше, чем в PAAS. Спектры распределения (REE+Y)_N в валовых пробах карбонатных руд демонстрируют избирательное накопление ими MREE $(Gd_N/La_N = 1.74-2.61)$ и менее отчетливое их обогащение HREE относительно LREE $(Yb_N/La_N = 0.92-1.57)$. Всем (REE+Y)_N спектрам Fe-Mn карбонатных руд присуща отчетливая положительная Eu* аномалия (рисунок 5.5). Сидеритовым рудам также присущи отрицательные сильная У* (0.60-0.70) и слабая Се* (0.73-1.09) аномалии, тогда как для родохрозитовых руд аномалия У* (0.97-1.10) не характерна. Для определения специфики аккумуляции REE сидеритом и/или родохрозитом, из Fe-Mn карбонатных руд были отобраны монофракции минералов, минимально загрязненные Fe(Mn)-(окси)гидроксидами, силикатным и фосфатным материалом (см. разделы 3.3; 4.3). В структуре накопления ими (REE+Y)_N доли (LREE)_N, $(MREE)_N$, $(HREE)_N$ и Y_N, составляют 27, 34, 34 и 5 % соответственно, тем самым выявляя обеднение сидерита и/или родохрозита MREE и обогащение HREE в сравнении с валовыми пробами карбонатных руд (рисунок 5.4). Спектры распределения (REE+Y)_N в свежих карбонатах демонстрируют те же особенности, что и спектры валовых проб карбонатных руд, но свежие карбонаты несколько беднее MREE (Gd_N/La_N = 1.49-2.23) и богаче HREE (Yb_N/La_N = 0.74-1.06) (рисунки 3.10в; 4.9в).

На фоне прочих керченских руд пробы с абсолютным преобладанием карбонатов бедны REE (34.7-146 ppm). Однако в пробах с большей долей Fe(Mn)- (окси)гидроксидных рудных частиц возрастает как общее количество \sum REE (256-574 ppm), так и содержание MREE (30.2-56.2 ppm). Эти особенности указывают на преобладающий вклад Fe(Mn)-(окси)гидроксидов – второстепенного компонента Fe-Mn карбонатных руд – в их итоговый \sum REE+Y бюджет.

Сформулируем выводы. Доли $(LREE)_N$, $(MREE)_N$, $(HREE)_N$ и Y_N в карбонатных рудах составляют 21, 44, 29 и 6 % соответственно, то есть доли MREE и HREE в них выше, чем в PAAS. В сравнении с коричневыми и икряными рудами карбонатные руды и индивидуально сидерит и родохрозит заметно беднее REE и Y. Бюджет редкоземельных элементов в этом типе осадков преимущественно

определяют рудные частицы, заключенные среди карбонатов.

КРАТКОЕ РЕЗЮМЕ К РАЗДЕЛУ 5.2

бюджет Доминирующий вклад в ДВУХ главных промышленных типов керченских руд (коричневых и икряных) вносят Fe(Mn)-(окси)гидроксиды. Опережающее накопление MREE (44-45 % от суммы REE+Y) доказывает, что главной формой аккумуляции REE в этих типах руд является сорбированная. Для тонких (<0.25 мм) фракций коричневых и икряных руд характерны аномально высокие концентрации *SREE+Y*, достигающие ~3000 ppm и обеспеченные главным образом вкладом MREE и LREE. Минералогогеохимический анализ впервые позволил установить существенный вклад аутигенных фосфатов LREE (рабдофаноподобных фаз) в баланс REE керченских руд. При этом аутигенные фосфаты Fe²⁺ и Ca-Fe²⁺ (вивианит и анапаит) оказались крайне бедны REE и Y (средние концентрации \sum REE < 5 ppm). Вклад аккумуляции аллотигенных REE- и Y-содержащих минералов, а также сорбция REE на силикатном материале имели подчиненное значение. Содержание REE и Y в карбонатных рудах незначительно в сравнении Fe(Mn)-(окси)гидроксидными и главным образом определяется количеством заключенных в них рудных частиц. Накопление и удержание REE в керченских рудах обеспечил процесс Fe(Mn)-(окси)гидроксидов повторяющегося растворения-осаждения В осциллирующих редокс-условиях. Он сопровождался сорбцией-десорбцией комплексных соединений REE и носил гистерезисный характер (десорбция REE никогда не была полной). По мере развития этого циклического процесса уровень аккумуляции (сорбции) REE и Y на Fe(Mn)-(окси)гидроксидах (главным образом MREE), последовательно рос, а в порах/микротрещинах рудных частиц кристаллизовались и накапливались аутигенные фосфаты LREE.

5.3. Реконструкция условий седиментации и диагенеза керченских руд на базе геохимических данных

Согласно представлениям [Малаховский, 1956; Юрк и др., 1960; Шнюков, 1965; Голубовская, 1997; 1999; 2001; Холодов и др., 2014], в течение всего неогена Северного Причерноморья территория современного (центральной части собой северного борта Эвксинского водоема) представляла обширный мелководный шельф Скифской плиты. В киммерии (N₂¹) на месте современного Керченского полуострова возник архипелаг с изрезанной береговой линией островов и узкими, глубоко врезавшимися в сушу заливами (рисунок 1.7).

Основными и постоянно действующими поставщиками терригенного материала в акваторию Эвксинского палеоводоема были южные районы Восточно-Европейской платформы, тогда как снос материала с Кавказской и Крымской суши не был в это время значительным (рисунок 1.8). В условиях переменно-влажного субтропического климата, в существовавшую систему лагун и лиманов, палеореки транспортировали обогащенный Fe материал (взвешенный, коллоидный и растворенный). Расчлененность дна и направления течений в Эвксинском водоеме обусловили его неравномерное распределение и дифференциацию. Заливы, лагуны и лиманы Керченского архипелага действовали как ловушки для железистых осадков. В неглубоких и опресненных лагунах и лиманах происходило не только осаждение взвеси, но и массовая коагуляция Fe коллоидов, что в итоге привело к формированию в киммерийскую эпоху за относительно короткое время (5.2-3.6 млн лет) значительных по мощности горизонтов рудных осадков. Образованию этих богатых железорудных аккумуляций в значительной мере способствовал ограниченный поток аллотигенного (детритового) материала в конечные микробассейны седиментации – рудные мульды. В других частях морской акватории, в частности на территориях современных Краснодарского края и Грузии, интенсивное поступление терригенного материала с Кавказа привело к разубоживанию одновозрастных рудных горизонтов и возникновению бедных руд

и железистых песчаников (рисунок 1.8) [Малаховский, 1956; Юрк и др., 1960; Шнюков, 1965; Голубовская, 1997; 1999; 2001; Холодов и др., 2014].

Частые колебания уровня киммерийского моря и активная гидродинамика ответственны прибрежной зоны за многочисленные эпизоды окисления (подводного и надводного) первичных руд, перемыва и переотложения рудного материала и его сложный фазовый состав. Условия осадконакопления варьировали ОТ слабоаэрированных (восстановительных) высокоаэрированных до (окислительных). Как результат, в разрезе чередуются осадочные ритмы, состоящие преимущественно из слоистых Fe²⁺-содержащих силикатов (табачные Fe(Mn)руды), сидерита и/или родохрозита (карбонатные руды), (окси)гидроксидов (коричневые и икряные руды).

В данном разделе на основании геохимических характеристик будет детализирована модель процессов диагенетических преобразований Fe-Mn осадка. Классический геохимический подход к реконструкции источников вещества и условий образования морских осадков основан на анализе распределения в них ряда редких и рассеянных элементов (U, V, Mo, As, Co, Cd, Cu, Zn, Ni, Pb, Cr), чувствительных к изменению редокс-статуса морской воды [Toth, 1980; Choi, Hariya, 1992; Nicholson, 1992; Bennett, Canfield, 2020]. Однако в случае керченских руд этот подход оказался малоэффективным, поскольку в процессе их формирования редокс-условия многократно изменялись.

Предпочтительным в нашем случае является подход, основанный на анализе трендов фракционирования REE и Y между жидкостью (морская вода, поровые воды) и твердыми фазами морских осадков. Объектами сопоставления являются наиболее чувствительные и воспроизводимые индикаторы: уровни аккумуляции REE и Y; конфигурация (REE+Y)_N спектров (отношения Gd_N/La_N, Yb_N/La_N); индикаторные соотношения Ce_N/Ce_N* и Y_N/Ho_N; аномалии редкоземельных элементов переменной валентности (Ce, Eu) и Y [Bau, Koschinsky, 2009; Kim et al., 2012; Surya Prakash et al., 2012; Bau et al., 2014; Chen et al., 2015; Yang et al., 2017].

5.3.1. Условия формирования и эволюции коричневых и икряных руд

В киммерийское время мелководья северного шельфа Эвксинского водоема (Азово-Кубанский палеобассейн) нередко обнажались вследствие чередования эпизодов мелкомасштабных трансгрессий и регрессий. Эта особенность палеоклиматической и тектонической обстановок (см. главу 1) повлекла за собой флуктуацию редокс-условий в железистом осадке – будущих керченских рудах (N_2^1) . Вследствие чего, первичные коллоидные осадки застойных лагун, состоящие преимущественно из Fe²⁺-содержащих силикатов, были преобразованы в Fe-(окси)гидроксидные коричневые руды. Циклы регрессий и трансгрессий изменяли но и конфигурацию береговой линии, не только глубину, а также гидродинамический режим в различных частях Эвксинского палеоводоема. Это привело к перемыву и переотложению сформированного ранее материала рудных пачек, и появлению в зоне нагонных волн своеобразных осадков пляжей – икряных руд (см. раздел 1.5).

Наиболее яркой чертой отличия икряных руд от коричневых является их значительное обогащение марганцем. Обсудим вероятные причины этого обогащения. Икряные руды преимущественно состоят ИЗ псевдооолитов (слабоокатанных обломков плотных коричневых руд) с блестящей чернокоричневой поверхностью, которая напоминает корочки пустынного загара. Эта узкая (20-30 мкм) кайма обрастания рудных частиц резко обогащена Mn (рисунок 5.9). Если во внутренних частях псевдооолитов отношение Mn/Fe равняется 0.01-0.08, то в каймах оно возрастает на 2 порядка и составляет и 1.6-3.9. Изредка в таких каймах удается различить микроиндивиды (окси)гидроксидов Mn. Механизм формирования пустынного загара был обоснован Н. Тиагараджан и С.-Э. Ли [Thiagarajan, Lee, 2004]. Капли дождя/тумана способны частично растворять находящуюся в воздухе минеральную пыль. В этот раствор высвобождаются небольшие количества Fe²⁺ и Mn²⁺, причем при параметрах дождевой воды $(pH = 5.7 \text{ и } Eh \approx 0.8)$ Mn фазы более растворимы, чем фазы Fe, поэтому в

конденсированной атмосферной влаге Mn резко преобладает над Fe. При выпадении дождя, на любых частицах силикатов и оксидов из этого раствора будут осаждаться слаборастворимые (окси)гидроксиды Mn и Fe. Согласно [Dorn, 1998], переход в раствор Mn и Fe и кристаллизацию из него (окси)гидроксидов Mn и Fe резко интенсифицирует микробиальная активность.

Каким бы ни был конкретный механизм образования пустынного загара (каймы обрастания псевдооолитов), он образуется только на породах, экспонированных на суше, что еще раз подтверждает идею [Юрк и др., 1960; Шнюков, 1965] о формировании обогащенных Мп икряных руд, как пляжных фаций осадков. При повышении уровня моря и затоплении пляжей они вновь погружались под воду и вовлекались в процессы диагенетических изменений. В обстановке облегченной аэрации в смешанных осадках (окси)гидроксиды Fe выступали сорбентами бикарбонатных комплексов лантаноидов $[Ln(CO_3)_2]$, a Mn фазы были способны избирательно сорбировать монокарбонатные комплексы [Y(CO₃)]⁺. В итоге в таких осадках формировался специфический ТИП распределения REE и Y, сочетающий размытый MREE экстремум с отсутствием отрицательных Се* и Ү* аномалий. В умеренно восстановительных обстановках возникали богатые Mn аутигенные карбонаты. Их ограниченное развитие в икряных рудах (см. раздел 4.1), косвенным образом указывает на малые глубины лагуны и незначительную мощность каждой новой порции пляжных осадков, преобразования вовлеченных В диагенетические после очередного кратковременного эпизода трансгрессии. Особенности формирования различных типов керченских руд и характерные спектры распределения REE и Y в них обобщены и схематически представлены на рисунке 5.10.

Конфигурация (REE+Y)_N спектров коричневых и икряных руд (рисунки 5.4; 5.5) также свидетельствует в пользу того, что они были сформированы на этапе диагенеза осадка в осциллирующих редокс-условиях (см. разделы 5.1.2, 5.2.1, 5.2.2). На качественном уровне сопоставить окислительно-восстановительные условия в осадке можно, опираясь на величину Ce* аномалии. В насыщенных



Рисунок 5.9. Морфология корок пустынного загара. (а, б) Кайма обрастания псевдооолитов из икряных руд. Изображение в обратно рассеянных электронах (а) и спектр характеристического рентгеновского излучения (б). (в, г) Пустынный загар, развивающийся на фрагментах силикатных пород из пустыни Гоби [Хu et al., 2019]. Изображение в обратно рассеянных электронах (в) и карта характеристического излучения Mn (г). Mn-oxhd = (окси)гидроксиды Mn.

кислородом водах Се (III) окисляется до Се (IV), который может: (i) связываться в слаборастворимую фазу CeO₂ (церианит) или (ii) аккумулироваться на поверхности (окси)гидроксидов Мп. Поэтому сильную положительную аномалию Ce* в морских осадках обоснованно рассматривают как надежный показатель окислительных (аэробных) условий их формирования, а отрицательную Ce* – как индикатор восстановительных (анаэробных) обстановок [Ohta, Kawabe, 2001; Nozaki, 2001; Seto, Akagi, 2008].

Керченские коричневые руды разреза «Аршинцево» отлагались в устьевой части палеолагуны, открытой в направлении моря, и характеризуются величиной Ce* аномалии от 0.67 до 0.84. Величина Ce* в коричневых рудах из береговой части палеолагуны (карьер «Е») выше (0.95-1.01). Величина Ce* достигает максимума (1.01-1.29) в осадках волноприбойной зоны – икряных рудах карьера «Е». Коричневые руды формировались как продукты окисления Fe²⁺-силикатных осадков застойных лагун, которые при регрессии моря экспонировались в зону аэрации. Каждый редокс-цикл способствовал обогащению рудного осадка церием, иммобилизация которого могла происходить в двух главных формах: в виде малорастворимой фазы CeO₂ либо в сорбированной форме на (окси)гидроксидах Mn. Богатые Mn-(окси)гидроксидами икряные руды, будучи осадками пляжей, формировались в наиболее аэрированных условиях, и потому богаче Ce, чем прочие типы керченских руд.

Для реконструкции источников вещества морских Fe-Mn осадков используют дискриминационные диаграммы $Ce_N/Ce_N^*-Y_N/Ho_N$ и Ce_N/Ce_N^*-Nd [Bau et al., 2014] (рисунок 5.11). Они позволяют распознавать типы растворов, из которого осаждались (окси)гидроксиды Fe и Mn – непосредственно морские воды (гидрогенный), поровые воды осадков (диагенетический), гидротермальный раствор (гидротермальный). На диаграмме $Ce_N/Ce_N^*-Y_N/Ho_N$ фигуративные точки коричневых и икряных руд и их размерных фракций образуют скопления в поле диагенетических осадков. На диаграмме Ce_N/Ce_N^*-Nd они (вследствие высокого содержания Nd) проецируются в пограничную область между полями гидрогенных



Рисунок 5.10. Обобщенная схема, иллюстрирующая механизмы формирования коричневых и икряных руд.



Рисунок 5.11. 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].

и диагенетических осадков. Высокие концентрации неодима в Fe(Mn)-(окси) гидроксидных керченских рудах обусловлены обилием в них аутигенных фаз рабдофанового типа, богатых этим элементом (таблицы 3.14; 4.8). Причины обогащения Nd аутигенных фосфатов LREE будут обсуждены в разделе 5.3.2.

Таким образом, и геологические наблюдения, и геохимические особенности керченских руд согласованно свидетельствуют, что коричневые руды формировались в застойных лагунах в умеренно окислительных обстановках, икряные руды представляют собой пляжные осадки, а их формирование происходило фактически на поверхности – в зоне свободной аэрации. Частые смены окислительно-восстановительных условий в среде накопления железистых осадков были вызваны регулярными флуктуациями уровня киммерийского моря.

5.3.2. Процессы, ответственные за кристаллизацию аутигенных фосфатов LREE в керченских рудах

Накопление и удержание REE и Y в коричневых и икряных рудах обеспечил процесс повторяющегося растворения-осаждения Fe(Mn)-(окси)гидроксидов, в результате которого не только последовательно рос общий уровень аккумуляции (сорбции) этих элементов на (окси)гидроксидах, но и возникали обильные аутигенные фосфаты LREE (см. разделы 5.1.2, 5.2.1, 5.2.2). Рассмотрим условия их появления в Fe(Mn)-(окси)гидроксидных керченских рудах.

Напомним, что восстановительное растворение Fe(Mn)-(окси)гидроксидов сопровождается десорбцией и переходом в поровые воды иона $(PO_4)^{3-}$ и редкоземельных элементов (с преобладанием LREE, десорбция которых достигает 95 %). В случае керченских руд, концентрация высвобождавшегося в поровый раствор фосфора значительно превышала таковую LREE. Рудные частицы устойчиво обогащены P_2O_5 (2.0-6.5 мас. %), который достаточно равномерно распределен в их объеме (рисунки 3.3, 3.4, 4.2). Эта особенность химического состава рудного осадка находит свое объяснение в высокой биопродуктивности

лиманов киммерийского моря [Юрк и др., 1960; Шнюков, 1965; Chukanov, 2005], которую доказывает гигантизм киммерийских моллюсков (рисунок 4.3). При деградации (окислительном разложении) белковых тел фосфор высвобождался и затем адсорбировался в форме (PO₄)³⁻ на Fe(Mn)-(окси)гидроксидах (см. раздел 5.1.2). Учитывая низкие произведения растворимости фосфатов REE (logK⁰_{sp} = $-24 \div -26$ при T = 25°C (см. раздел 5.1.2)), можно утверждать, что высвобождение в поровый раствор даже минимальных количеств LREE способствовало их быстрому связыванию в твердую фазу и осаждению микрочастиц фосфатов LREE в порах и/или трещинах рудных частиц (рисунок 5.12). Именно такие особенности морфологии и локализации характерны для фаз рабдофанового типа в коричневых и икряных рудах (рисунки 3.16, 4.2a, 4.10; таблицы 3.14, 4.8).

В коричневых рудах аутигенные фосфаты LREE формируют неправильной формы мелкие зерна и их сростки, заполняющие поры и/или микротрещины в оолитах (рисунки 3.16, 4.2а; таблица 3.14). Морфология и характер распределения этих фаз свидетельствует, что для них характерна многократная нуклеация на Fe-(окси)гидроксидных частицах. В икряных рудах рабдофаноподобные фазы зачастую приурочены к слепым трещинам, секущим центральные зоны псевдооолитов или ядра оолитов (рисунки 4.56-в, 4.8). Однако в наружных оболочках псевдооолитов, богатых гидроксидами Mn, аутигенные фосфаты LREE обнаружены не были. Следовательно, формирование фаз рабдофанового типа в икряных рудах происходило в те интервалы времени, когда Fe-Mn рудный осадок был преобразования, вовлечен дигенетические тогда В как условия волноприбойной (пляжной) зоны не были благоприятными для кристаллизации фосфатов REE.

В керченских рудах реальный состав аутигенных фаз рабдофанового типа отклоняется от теоретического в сторону обогащения La (до 0.23 ф. ед.), Pr (до 0.5 ф. ед.), Nd (до 0.23 ф. ед.) и Ca (до 0.47 ф. ед.), как следствие, количество Ce в их составе может снижаться до 0.32 ф. ед. Спорадически эти фазы обогащены сульфатной серой и иттрием, причем Y содержат только фосфаты из



Сорбция REE и Р на Fe(Mn)-(окси)гидроксидах

На положительно заряженной поверхности (окси)гидроксидов Fe сорбируются отрицательно заряженные комплексы [REE(CO₃)₂]⁻ и [PO₄]³⁻; (окси)гидроксиды Mn сорбируют комплексы [Y(CO₃)]⁺

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

 $Fe^{2*}(Mn^{2*})_{aKB}$

промежуточные

Микробиальная активность приводит к восстановительному растворению (окси) гидроксидов Fe и Mn. Поровые воды аккумулируют REE (преимущественно LREE) и [PO₄]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 Fe²⁺(Mn²⁺) и [CO₃]²⁻. Непосредственно из этих поровых вод кристаллизуются аутигенные карбонаты Fe²⁺ и Mn²⁺ и формируют карбонатный цемент

Рисунок 5.12. Обобщенная схема, иллюстрирующая механизмы образования аутигенных фосфатов LREE и карбонатов Fe и Mn в оолитовых керченских железных рудах.

Fe(Mn)-(окси)гидроксидных икряных руд (см. разделы 3.4.2; 4.4). Сопоставление составов рабдофаноподобных фаз из керченских руд с рабдофанами из иных объектов, где REE минерализация также имеет аутигенную или гипергенную природу [Bowles, Morgan, 1984; Berger et al., 2008, 2014; Takai, Uevara, 2012; Лазарева и др., 2015; Liu et al., 2016; Andersen et al., 2017; Новоселов и др., 2018; Belogub et al., 2021; Ahmadnejad, Mongelli, 2022], выявило их подобие (рисунок 5.13). Это заставляет искать общие причины обогащения таких фаз La, Pr, Nd.

Богатые Се рабдофаны впервые были обнаружены в палеопочвах, развитых по архейским (около 2.5 млрд лет) гранитам (шахта Пронто, Канада). Их образование связывают с бескислородной атмосферой позднего архея – протерозоя [Murakami et al., 2001]. В фанерозое, когда атмосфера уже содержала не менее 12 % кислорода [Berner, 2006], в профилях выветривания преобладающими становятся обедненные Се рабдофаноподобные фазы. Фракционирование Се в зоне гипергенеза, обеспечивает процесс окисления Ce(III) с его последующим связыванием в церианит (CeO₂) [Braun et al., 1990; 1993]. Следствием этого процесса является обогащение церием верхних горизонтов профиля выветривания и формирование в нижней части профиля REE фосфатов, обогащенных La, Nd и Pr (в частности, рабдофана) [Berger et al., 2014; Liu et al., 2016]. Однако в латеритных профилях, сформированных при затрудненном доступе кислорода, рабдофаны сохраняют высокие содержания Се. Таким образом, соотношения Се, La, Nd и Pr в гипергенном рабдофане, а также присутствие церианита могут использоваться как индикаторы интенсивности окислительных процессов.

В аутигенных фосфатах LREE из керченских руд формульные коэффициенты Се (и соответственно La, Nd, Pr) Са и S изменяются взаимосвязано. Содержания Се в рабдофаноподобных фазах, лишенных серы, составляют 0.26-0.56 ф. ед. при концентрациях Са 0.00-0.47 ф. ед. Фазам рабдофанового типа, содержащим серу, присущи более низкие количества Се (0.23-0.42 ф. ед.) и более высокие – Са (0.22-0.47 ф. ед.). Не исключено, что присутствие (SO₄)²⁻ и Ca²⁺ в среде кристаллизации (поровых водах) оказывало решающее влияние на процесс осаждения этих фаз.



Рисунок 5.13. Состав аутигенных фосфатов LREE и аллотигенных монацитов из осадочных железных руд Камыш-Бурунской мульды в сравнении с LREE-фосфатами из месторождений различных генетических типов в координатах (La₂O₃+Ce₂O₃) – (ThO₂+UO₂) – CaO (a) и (La₂O₃+Ce₂O₃) – Nd₂O₃ – CaO (b) (в мас. %). *Фосфаты LREE из руд Камыш-Бурунской мульды:* 1 – аутигенные рабдофаноподобные фазы; 2 – аллотигенные монациты. *Фосфаты LREE из оолитовых руд иных месторождений:* 3 – аутигенные фосфаты LREE [Rudmin et al., 2019; 20206; 2021; Новоселов и др., 2018]; 4 – аллотигенные монациты [Rudmin et al., 20206]. *Фосфаты LREE из пород различных генетических типов:* 5 – рабдофаны из карбонатитов [Лазарева и др., 2015; Andersen et al., 2017], щелочных комплексов [Berger et al., 2008; Takai, Uevara, 2012], гранитных пегматитов [Bowles, Morgan, 1984], бокситов [Liu et al., 2016; Ahmadnejad, Mongelli, 2022], зон окисления сульфидных месторождений [Belogub et al., 2021]; 6 – монациты из карбонатитов [Lottermoser, 1990; Le Bas et al., 1992; Kravchenko, Pokrovsky 1995; Xu et al., 2008; Lapin et al., 2016; Лазарева и др., 2015; Andersen et al., 2017; Deng et al., 2017], щелочных комплексов [Berger et al., 2014; Singh, 2020]. Grammatikopoulos et al., 2013], гидротермальных месторождений [Andreolli et al., 2017; Deng et al., 2017], щелочных комплексов [Berger et al., 2008; Carammatikopoulos et al., 2013], гидротермальных месторождений [Andreolli et al., 1994], россыпей [Jaireth et al., 2014; Singh, 2020].

Можно предположить, что образование зародышей аутигенных фосфатов LREE было вызвано эпизодическим проникновением морских вод (содержащих ионы $(SO_4)^{2-}$ и Ca²⁺) в неуплотненный рудный осадок, который ранее испытал микробиальное восстановление Fe(Mn)-(окси)гидроксидов и сопряженную с ним десорбцию LREE и (PO₄)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 «дополнительно» переходил и Y, что впоследствии привело к кристаллизации Y-содержащих фаз. Отсутствие в керченских рудах церианита (CeO₂) можно осадка кислородом.

На других объектах в этом же типе осадочных железных руд также были обнаружены аутигенные фосфаты LREE, названные авторами монацитами [Новоселов и др., 2018; Rudmin et al., 2019а,6; 2020а; 2021]. Однако следует отметить, что аутигенные «монациты» из руд месторождений Синара-Теча, Бакчар и Лисаковское (таблица 5.3) сходны по особенностям состава, морфологии и локализации с аутигенными фосфатами LREE из керченских руд (рисунки 3.16, 4.2a, 4.10; таблицы 3.14, 4.8). Вероятнее всего, они также являются фазами рабдофанового типа (т.е. водосодержащими фосфатами Ce с отношением Ce : P = 1). Точная диагностика этих фаз возможна с применением ИК- и Рамановской спектроскопии [Assaaoudi et al., 2001; Zhukova et al., 2022], но пока выполнена не была.

В керченских рудах нами не были обнаружены аутигенные алюмофосфаты LREЕ – минералы типичные для морских осадков. Из них в литературе наиболее часто упоминаются находки флоренсита (CeAl₃(PO₄)₂(OH)₆) или горсейксита $((Ba, LREE)Al_3(PO_4)(PO_3OH)(OH)_6).$ Только единичные находки ИНЫХ алюмофосфатов _ гояцита $(Sr(Al,Fe)_3(PO_4)_2(OH)_5 \cdot H_2O),$ сванбергита $((Sr,Ca)Al_3(SO_4)(PO_4)(OH)_6),$ $((Ca,Sr,Pb)Al_3(SO_4)(PO_4)(OH)_6)$ вудхаузеита И гинсдалита ((Pb,Sr,Ba)Al₃(SO₄)(PO₄)(OH)₆) были сделаны и аппаратурно

| Таблица 5.3. Общая информаци | ия о фазах-концентратор | ах REE и Y из фанер | озойских месторожде | ений и рудопроявлений | оолитовых |
|------------------------------|-------------------------|---------------------|---------------------|-----------------------|-----------|
| железных руд. | | | | | |

| Рудопроявление / месторождение | Минерал | Морфология | Локализация | Особенности состава | Происхождение | Источник |
|---|------------------------------------|--|-------------------------|--|----------------|--------------------------|
| Континентальные | | | | | | |
| <i>Речные</i> Лисаковское | Гидроксилапатит | Идиоморфные зерна (4-20 мкм) | Цемент | F – 3.8-5.7 мас. % SO ₃ – 0.7-1.0 мас. % | Аутигенный* | Rudmin et al., 2021 |
| | Монацит | Идиоморфные зерна (<5 мкм) | Рудные частицы | Ce > Ca > La ≥Nd SO ₃ до 2.2 мас. % | | |
| Смешанные Эстуарные | | | | | | |
| Синара-Теча | Монацит | Мелкие ксеноморфные зерна | Цемент и рудные частицы | Ce > Ca > La ≥ Nd SO ₃ до 1.2 мас. % | Аутигенный (?) | Новоселов и др., 2018 |
| <i>Лагунные</i> Джебел Анк Морские | Карбонат-фторапатит | Сферулы (200 мкм) | Цемент и рудные частицы | _ | Аллотигенный | Garnit, Bouhlel, 2017 |
| Приорежные Пас-де-Рио | Хлорапатит | | Рудные частицы | | Аутигенный | Kimberley, 1980 |
| <i>Шельфовые</i> Бакчар | Монацит | Агрегаты мелких (2-24 мкм) зерен | Рудные частицы | $Ce >> La \approx Nd$ | Аутигенный | Rudmin et al., 2019a,6 |
| | Апатит | Эллипсоидальные зерна (<350 мкм) | Цемент | — | | |
| | Церианит | Сферулы (1.5 мкм) | Цемент | La ₂ O ₃ до 45.0 мас. % | | |
| | Монацит | Призматические кристаллы | Цемент и рудные частицы | Ce > La > Nd ThO ₂ до 7.0 мас. % | Аллотигенный | |
| | Ксенотим | Слабоокатанные зерна (9 мкм) | Цемент и рудные частицы | | | |
| | Апатит | Слабоокатанные зерна (<500 мкм) | Цемент и рудные частицы | | | |
| Без указания обсто | пновки | _ | _ | | | |
| Группа Асуан | Фторапатит | Призматические кристаллы, массивные агрегаты | Рудные частицы | | Аутигенный | Salama, 2014 |
| | Минералы ряда крандаллит–гояцит | Кристаллы, поликристаллические агрегаты | Рудные частицы | $Ca > Sr > \sum LREE$ | Аутигенный* | |

| Продолжение таблицы 5.3 | | | | | | | | |
|--------------------------------|---------------------|---|----------------|--|---------------|---------------------|--|--|
| Рудопроявление / месторождение | Минерал | Морфология | Локализация | Особенности состава | Происхождение | Источник | | |
| Группа Асуан | Хлорапатит | Мелкие кристаллы | Цемент | — | Аллотигенный | Salama, 2014 | | |
| | Гидроксилапатит | Окатанные зерна (50-150 мкм); слабо окатанные зерна (5-70 мкм) | Рудные частицы | F до 0.6 мас. % Cl – 0.1-0.5 мас. % | Аллотигенный | Baioumy, 2017 | | |
| Бахария | Карбонат-фторапатит | Призматические кристаллы | Рудные частицы | | Аутигенный* | Salama et al., 2012 | | |

подтверждены в коричневых рудах близ п. Старый Карантин [Chukanov, 2005; Тищенко, 2015]. Отсутствие алюмофосфатов LREE в керченских рудах является закономерным следствием низкого содержания в них полевых шпатов и слюд – главных источников Al, необходимого для образования этих фаз [Rasmussen, 1996; Rasmussen et al., 1998]. Уместно заметить, что в керченских рудах также не были обнаружены и минералы супергруппы апатита, которые для ряда объектов рассматриваются как основные депо REE в этом типе руд (таблица 5.3). Например, аллотигенный гидроксилапатит, источником которого считают докембрийские магматические комплексы Нубийского щита, рассматривают как главный концентратор REE в оолитовых Fe рудах Северной Африки (район Асуана) [Baioumy et al., 2017].

Сформулируем выводы по этой части. Морфология, локализация и особенности химического состава аутигенных фосфатов LREE в керченских рудах однозначно свидетельствует, что эти фазы кристаллизовались на этапе раннего диагенеза осадка. Процесс микробиальной редукции Fe(Mn)-(окси)гидроксидов сопровождал каскад химических превращений: (i) растворение (окси)гидроксидов Fe; (ii) синхронный переход в поровые воды (PO₄)³⁻ и LREE; (iii) кристаллизация водных фосфатов LREE (фаз рабдофанового типа).

5.3.3. Условия образования карбонатов Fe и Mn в керченских рудах

Конфигурация спектров распределения (REE+Y)_N в Fe-Mn карбонатных рудах (с умеренным обогащением MREE и HREE) подобна таковой аутигенных карбонатов морских Fe-Mn осадков [Yang et al., 2017] и позволяет связать образование прослоев карбонатных руд с процессом микробиальной редукции Fe(Mn)-(окси)гидроксидов в ходе диагенетических преобразований осадка (см. раздел 5.1.1). Кристаллизация аутигенных карбонатов в морских Fe-Mn осадках происходит непосредственно из бедных кислородом поровых вод, характеризующихся умеренной щелочностью. В таких водах микробиальное

дыхание происходит с восстановлением Fe³⁺ и Mn³⁺ (и, возможно, Mn⁴⁺) из (окси)гидроксидов, в результате чего в поровый раствор последовательно переходят Mn²⁺ и затем Fe²⁺. Как следствие, образование родохрозита (MnCO₃) становится возможным уже в умеренно восстановительных средах, смешанных Mn-Fe карбонатов – в промежуточных редокс-условиях, а появление сидерита (FeCO₃) маркирует наиболее восстановленные обстановки. На этом основании мы вправе заключить, что в береговой полосе Камыш-Бурунской мульды (карьер «Е») формирование горизонта родохрозитовых руд, а также MnCO₃ цемента в икряных рудах происходило при меньшей степени аноксии, чем формирование горизонтов Fe-Mn карбонатных руд в приустьевой части мульды (разрез «Аршинцево»). Эти и соответствующие Ce* выводы подтверждают величины аномалий, характеризующие пробы карбонатных осадков (таблицы 3.8, 3.9, 4.5; рисунок 5.4).

Карбонатные руды, а также содержащий обильный раковинный детрит базальный рудный горизонт, демонстрируют положительную аномалию Eu*. Высокие значения Eu* потенциально могут указывать на вклад гидротермального источника REE [Bau et al., 1995], однако история геологического развития Керченского региона в плиоцене этому противоречит (см. главу 1). Альтернативное объяснение этого факта может быть получено из кристаллохимии карбонатов. Согласно экспериментальным данным [Lakshtanov, Stipp 2004], Eu³⁺ входит в механизму гетеровалентного замещения Ca²⁺ структуру кальцита по с возникновением вакансии (коэффициент разделения ~10³), что обеспечивается, главным образом, близостью их ионных радиусов: Ca²⁺ (1.00 Å) и Eu³⁺ (0.947 Å) [Shannon, 1976]. Вхождение Eu^{2+} в решетку $CaCO_3$ происходит путем изовалентного замещения. Оно предпочтительно для фаз, содержащих Sr²⁺ (например, биогенного арагонита), поскольку Sr^{2+} и Eu^{2+} имеют почти идентичные эффективные ионные радиусы 1.18 Å и 1.17 Å соответственно [Barker, 2007]. Таким образом, кристаллохимические особенности карбонатов Са благоприятны для вхождения в их решетки как Eu²⁺, так и Eu³⁺, что может обеспечить появление положительной аномалии Eu* в карбонатных морских осадках.
условий образования При интерпретации карбонатов наряду с микроэлементными характеристиками активно используются изотопные метки (величины δ¹³С и δ¹⁸О) [Фор, 1989; Campbell, 2006; Hoefs, 2021]. Изотопный состав углерода и кислорода их $(CO_3)^2$ -групп определяется составом углекислоты вод, из которых кристаллизовались карбонаты (рисунок 5.14). Карбонаты ряда сидеритродохрозит, образующие прослои, линзы и будины среди коричневых руд (рисунки 3.1а,б; 4.1в), содержат минимальные количества ¹³С (δ^{13} С от -9.1 до -36.3 ‰ V-PDB) и слабо обеднены ¹⁸О (δ^{18} О от -3.2 до -4.7 ‰ V-PDB). В икряных рудах формирующие цемент и/или псевдоморфозы по раковинам родохрозиты, моллюсков (рисунок 4.7), характеризуются величинами δ^{13} C от -12.9 V-PDB до -19.0 ‰ V-PDB и δ^{18} O от -5.5 до -8.6 ‰ V-PDB. Фрагменты арагонитовых раковин двустворчатых моллюсков из коричневых руд (рисунок 4.3а-в) имеют самый тяжелый изотопный состав углерода (δ^{13} C от -0.4 до -2.4 ‰ V-PDB) и несколько обеднены ¹⁸О (б¹⁸О от -3.5 до -5.1 ‰ V-PDB) (таблица Б1). Изотопные характеристики аутигенных сидерита и родохрозита из керченских руд позволяют квалифицировать их как продукты диагенетических преобразований лагунных осадков, обогащенных органическим веществом [Campbell, 2006] (рисунок 5.14). Изотопный состав С и О скелетных останков двустворчатых моллюсков из коричневых руд Камыш-Бурунской мульды близки к таковым киммерийских органогенных карбонатов из железных руд Кыз-Аульской мульды [Ростовцева, Кулешов, 2016] (рисунок 5.14, таблица Б1). Присущие им величины δ^{18} О свидетельствуют, что эти карбонаты формировались в слабосоленых морских водах (рисунок 5.14). Дефицит Mg, характерный для всех карбонатов керченских руд (см. разделы 3.1, 4.1), отвечает их образованию в опресненных водах. Таким образом, впервые полученные данные по изотопному составу углерода и кислорода аутигенных карбонатов Fe и Mn из керченских железных руд свидетельствуют, что эти фазы образовались в ходе раннего диагенеза Fe-Mn осадков опресненных лагун, где главным источником углерода было органическое вещество. Эти выводы соответствуют реконструированным ранее условиям седиментации руд



Рисунок 5.14. Положение точек изотопного состава С и О аутигенных 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 Fe³⁺- (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 *Congeria 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. Характеристика образцов аутигенных карбонатов керченских железных руд дана в таблице Б.1; их облик показан на рисунках 3.2в,г, 4.1г, 4.3.

керченского типа [Малаховский, 1956; Юрк и др., 1960; Шнюков, 1965].

Сформулируем выводы по этой части. Химический состав, редкоземельные и изотопные характеристики аутигенных Fe-Mn карбонатов керченских руд сообща свидетельствуют, что эти фазы образовались в ходе диагенеза лагунных осадков. Карбонаты кристаллизовались непосредственно из поровых вод в результате микробиальной редукции Fe(Mn)-(окси)гидроксидов. Родохрозит формировался в умеренно восстановительных обстановках, смешанные Mn-Fe карбонаты – в промежуточных редокс-условиях, а сидерит – в наиболее восстановленных.

5.3.4. Обстановки образования фосфатов Fe²⁺ и Ca-Fe²⁺ в керченских рудах

Вивианит и, в меньшей степени, анапаит используют как маркеры восстановительных обстановок диагенеза [Stamatakis, Koukouzas, 2001; Dodd et al., 2003; Rothe et al., 2016; Yang et al., 2017]. Вивианит регулярно обнаруживают в осадках болот, озер, рек, эстуариев и морей (таблица 5.4). Анапаит – гораздо более редкий минерал. Главным его местонахождением являются руды керченского типа, распространенные как на Керченском, так и на Таманском полуостровах. Этот минерал также был упомянут в осадках озер [Stamatakis, Koukouzas, 2001] и в гранитных пегматитах [Rao et al., 2014].

Результаты изучения морских осадков свидетельствуют, что в застойных морских обстановках аутигенный вивианит, может выступать одним из главных секвестров фосфора и ряда микроэлементов. Сопоставление уровней накопления изоморфных примесей вивианитами из различных генетических обстановок показало, что в солоноватоводных и особенно в пресноводных осадках они содержат значимые количества Mn (до 9 и 18.4 мас. % MnO, соответственно), в морских осадках вивианиты существенно обогащены Mg (до 10.4 мас. % MgO), уникальной «меткой» гидротермальных вивианитов является Zn (до 5.2 мас. % ZnO) (таблица 5.4). Типичные значения отношений MgO/MnO в вивианитах

| MgO | MnO | CaO | ZnO | MgO/MnO | Источник |
|---|--------------|-------------|-------|--------------|---|
| Морские осадки | | | | | |
| 8.79 - 10.40 | 0.26 - 0.32 | 0.13 - 0.15 | | 32.2 - 35.9 | Hsu et al., 2014 |
| Керченские железные руды (N2 ¹) | | | | | |
| 0.00 - 2.65 | 0.00 - 5.19 | 0.00 - 2.28 | | 0.2 - 7.5 | Данные авторов |
| Солоноватоводные осадки | | | | | |
| 0.55 - 3.36 | 0.26 - 8.97 | 0.54 | | 0.4 - 2.1 | Akiyama et al., 1990; Egger et al., 2015 |
| Археологические комплексы (неолит, железный век, романское время) | | | | | |
| 0.28 - 4.09 | 0.60 - 4.71 | 0.70 - 2.20 | — | 0.5 - 1.6 | Turner-Walker, 1993; 2012; Kloprogge et al., 2003; Maritan, Mazzoli, 2004; |
| | | | | | Huang et al., 2019 |
| Лимнические угленосные осадки (N ₂) | | | | | |
| 0.73 | 1.04 | 0.29 | — | 0.7 | Marincea et al., 1997 |
| Гранитные пегматиты (С-Р3) | | | | | |
| 0.02 - 2.75 | 0.01 - 16.6 | 0.05 - 1.83 | ≤0.58 | 0.01 - 0.4 | Simonen, 1986; Rodgers, 1993; Novák et al., 1996; Neiva et al., 2000; Guastoni |
| | | | | | et al., 2007; Viana, Prado, 2007; Dill et al., 2008; Vignola et al., 2008; Włodek |
| | | | | | et al., 2015; Roza Llera et al., 2019 |
| Гидротермальные жилы | | | | | |
| 0.19 | 0.94 | 0.01 | 5.21 | 0.2 | Capitelli et al., 2012 |
| Пресноводные (озерные, речные, болотные) осадки (<c3-q)< td=""></c3-q)<> | | | | | |
| 0.07 - 0.99 | 0.10 - 18.40 | 0.32 - 0.69 | ≤0.67 | 0.004 - 0.01 | Rodgers, 1977; Hearn, 1983; Nembrini et al., 1983; Nakano, 1992; Deike et |
| | | | | | al., 1997; Sapota et al., 2006; Taylor, Boult, 2007; Minyuk et al., 2013; |
| | | | | | Vuillemin et al., 2013; O'Connell et al., 2015 |

Таблица 5.4. Диапазон содержаний основных элементов-примесей (в мас. %) в вивианитах различных генетических типов.



Рисунок 5.15. Точки состава вивианитов (а) и анапаитов (б) из керченских железных руд в сравнении с таковыми из морских и пресноводных осадков в координатах (FeO + CaO) – MgO – MnO и (FeO + CaO) – MgO – MnO (мас. %). Состав вивианитов и анапаитов из керченских руд по данным энергодисперсионного микроанализа. Составы Fe²⁺-содержащих фосфатов: вивианит из морских осадков [Hsu et al., 2014], вивианит из пресноводных (озерных, речных, болотных) осадков [Rodjers, 1977; Hearn, 1983; Nembrini et al., 1983; Nakano, 1992; Deike et al., 1997; Marincea et al., 1997; Sapota et al., 2006; Taylor, Boult, 2007; Minyuk et al., 2013; Vuillemin et al., 2013; O'Connell et al., 2015], анапаит из озерных осадков [Stamatakis, Koukouzas, 2001].

застойных морских осадков составляют ~30, тогда как в вивианитах из пресноводных осадков они на 2-3 порядка ниже (0.004-0.01). Таким образом, соотношения Mg и Mn в вивианитах, и вероятно иных Fe²⁺-содержащих фосфатах, из акватических систем могут использоваться для распознавания условий их образования. Отношения MgO/MnO в вивианитах из керченских железных руд находятся в диапазоне от 0.2 до 7.5 ($X_{cp} = 2.44$, n = 357), в анапаитах – от 0.7 до 27 ($X_{cp} = 7.1$, n = 336). Эти соотношения ближе к характеристикам фосфатов из солоноватоводных осадков (рисунок 5.15), что согласуется с представлениями о формировании керченских руд и заключенных в них Fe²⁺-содержащих фосфатов в опресненных лагунах.

Конфигурация спектров распределения (REE+Y)_N - с обогащением HREE в вивианите и анапаите из керченских руд (рисунок 3.14; таблица 3.13) типична для аутигенных фаз, образовавшихся в наиболее восстановительных обстановках (см. раздел 5.1). Поровые воды морских Fe осадков способны синхронно обогащаться Fe^{2+} и (PO₄)³⁻ на границе сульфидной и метановой геохимических зон, ниже уровня связывания S²⁻ в пирите [Hsu et al., 2014; Rothe et al., 2016; Dodd et al., 2003]. Причиной перехода Fe²⁺ и (PO₄)³⁻ в раствор являются частичное восстановление Fe-(окси)гидроксидов и следующая с этим процессом десорбция фосфат-иона. Деструкция органического вещества также может выступать в качестве значимого источника фосфора [Dodd et al., 2003]. В керченских рудах скопления кристаллов вивианита чаще всего приурочены к раковинам крупных моллюсков (рисунки 3.13, 4.3). Восстановительная среда, необходимая для образования этого минерала, возникала здесь в локальных объемах при бактериальной деградации белковых тел моллюсков. Вероятно, именно протеины выступали главным источником фосфора. Онтогенический анализ многочисленных образцов позволяет сделать вывод, что образование вивианита было сингенетичным с Fe-(окси)гидроксидами.

Образование анапаита происходило в трещинах консолидированного осадка (рисунок 3.11а) при участии морской воды. На это указывают ее отчетливые геохимические метки (отрицательная Ce*, положительные Eu* и Y* аномалии), обнаруженные в спектрах распределения (REE+Y)_N в анапаите. Умеренно восстановительные обстановки формирования анапаита подтверждает его одновременная ассоциация с пиритом и баритом (рисунок 3.11в,г). Величина Y/Ho, характеризующая анапаит, близка к таковой морской воды ($X_{cp} = 59.2$; Y/Ho_{морская вода} \approx 60) и однозначно указывает на гидрогенный источник REE [Chen et al., 2015], задействованный в его образовании.

Анализ кристаллов ювелирного качества анапаита и вивианита из месторождений керченских оолитовых железных руд, выполненный методом ЛА-ИСП-МС, впервые в мировой практике позволил оценить уровни и установить особенности накопления REE и Y аутигенными морскими фосфатами Fe²⁺. Оба минерала обладают REE+Y характеристиками, присущими соединениям, которые кристаллизовались непосредственно из восстановленных поровых вод и были сформированы в процессе диагенетических преобразований осадка.

КРАТКОЕ РЕЗЮМЕ К РАЗДЕЛУ 5.3

Комплекс минералогических, геохимических и изотопных данных позволяет сделать вывод, что керченские железные руды формировались в опресненных лагунах и лиманах в осциллирующих окислительно-восстановительных условиях при ограниченном поступлении терригенного материала в бассейн седиментации. В результате диагенетических преобразований рудного осадка, в значительной мере связанных с биотическими процессами, в керченских железных рудах последовательно сформировалась серия аутигенных фаз: фосфаты LREE, карбонаты Fe и Mn и фосфаты Fe²⁺ и Ca-Fe²⁺. Изменения окислительно-восстановительных условий среды осадконакопления были вызваны регулярными флуктуациями уровня киммерийского моря. Для месторождений Керченского полуострова именно такой режим седиментации изначально был реконструирован по геологическим и литологическим данным [Малаховский, 1956; Юрк и др., 1960; Шнюков, 1965; Голубовская, 2001; Холодов и др., 2014].

5.4. Керченские осадочные железные руды как новый потенциальный тип редкоземельного сырья

Уникальные свойства редкоземельных элементов и образуемых ими соединений определяют их широкое использование в современных технологиях. В высокотехнологичных отраслях промышленности наиболее востребованы Nd, Pr, средние и тяжелые REE – Gd, Eu, Er, Dy, Tb [Jordens et al., 2013; Wall, 2014; Balaram, 2019]. Основные запасы традиционных магматогенных месторождений REE приходятся на Се и La. Главными фазами-концентраторами REE в этих рудах являются монацит $((REE, Th,)PO_4)$ И бастнезит ((REE,Th)(CO₃)(F,OH)); второстепенными – лопарит ((Na,REE,Th)Ti₂O₆), ксенотим ((REE,Zr)PO₄) и др. Уровни накопления Th и U в таком сырье неизменно высоки. Селективное извлечение индустриально востребованных Pr, Nd, MREE и HREE из руд данного типа влечет за собой значительное удорожание финального продукта и прогрессивное накопление Th и U в технологической цепочке [Chakhmouradian, Wall, 2012; Wall, 2014; Binnemans, Jones, 2015]. Исходя из необходимости удешевления производственных процессов и снижения нагрузки на окружающую среду при их добыче и переработке, а также решения «проблемы баланса», новые типы REE месторождений должны удовлетворять следующим требованиям: 1) доступность, 2) простота добычи руды и ее переработки, 3) минимальные содержания токсичных и радиоактивных элементов, 4) высокая доля промышленно востребованных Nd, Pr, MREE и HREE в сумме REE. В настоящее время в качестве альтернативы рудам магматогенной природы рассматривается несколько типов осадочных и гипергенных REE пород, в частности угли [Seredin, Dai, 2012], бокситы [Mongelli et al., 2014; Mondillo et al., 2019; Gamaletsos et al., 2019; Gibaga et al., 2022], латериты [Aiglsperger et al., 2016], фосфориты [Emsbo et al., 2015], глубоководные иловые осадки [Kato et al., 2011; Iijima et al., 2016] океанические Fe-Мп конкреции [Toro et al., 2020]. Осадочные железные руды также привлекают

внимание с позиций оценки их REE потенциала [Новоселов и др., 2018; Rudmin et al., 2019, 2020a,6; Sokol et al., 2020; Некипелова и др., 2022].

5.4.1. Особенности керченских железных руд как нетрадиционного источника Nd и MREE

Керченские руды бедны Si и Al, но значимо обогащены Fe, P, Mn (n = 16, X_{cp} , в мас. %): SiO₂ – 16.96, Al₂O₃ – 3.95, Fe₂O₃ – 54.27, MnO – 2.41, P₂O₅ – 2.17 (таблица 5.2), что отличает их от фанерозойских аналогов из других регионов мира, в среднем содержащих (в мас. %): SiO₂ – 21.38, Al₂O₃ – 5.89, Fe₂O₃ – 48.12, MnO – 0.92, P₂O₅ – 1.32 (n = 288). По особенностям микроэлементного состава и минералогии REE керченские руды подобны осадочным железным рудам Бакчарского месторождения (Томская область), которые из числа изученных наиболее богаты REE [Rudmin et al., 2020а,6].

Сопоставление профилей распределения REE и Y в Fe-(окси)гидроксидных рудах Камыш-Бурунской мульды и осадочных оолитовых рудах других месторождений/рудопроявлений мира выявляет их близкое сходство. Практически все руды из морских обстановок характеризуются однотипными спектрами распределения (REE+Y)_N с отчетливым обогащением MREE (рисунки 5.16; 5.17). Этот тренд нарушают лишь несколько исключений. Так ордовикским рудам месторождения Сен-Обен-де-Шато (Армориканский массив, Франция) присуще обогащение HREE, что может быть связано с позднейшими гидротермальными изменениями первичного железистого осадка [Gloaguen et al., 2007]. Обеднение LREE MREE демонстрируют некоторые Fe образованные И руды, В континентальных обстановках (рисунок 5.17), в частности, олигоценовые аллювиальные руды Лисаковского месторождения (Тургайский прогиб, Казахстан) и современные болотные руды рудопроявлений Сомино и Половинкино (Карелия



Морские шельфовые мелководные руды



Рисунок 5.16. РААЅ-нормализованные [Taylor, McLennan, 1985] (REE+Y)_N спектры валовых проб руд Камыш-Бурунской мульды в сравнении с (REE+Y)_N спектрами валовых проб фанерозойских оолитовых руд различных месторождений мира. *Морские прибрежные оолитовые Fe руды:* формация Бед Херт, Канада [Kafle, 2011]; Нурра, Италия [Franceschelli et al., 2000]; Сен-Обен-де-Шато, Франция [Gloaguen et al., 2007]. *Морские шельфовые мелководные оолитовые Fe руды:* Хаддат-Ас-Шам, Саудовская Аравия [Taj, Mesaed, 2013]; группа месторождений Шемшак, Иран [Rahiminejad, Zand-Moghadam, 2018]; Вади-Ас-Шати, Ливия [Shaltami et al., 2017]; Бакчар, Россия [Rudmin et al., 2019а]; Джебел Хад, Алжир [Diab et al., 2020]; формация Янмаба, Китай [Li et al., 2021].



Рисунок 5.17. РААЅ-нормализованные [Taylor, McLennan, 1985] (REE+Y)_N спектры валовых проб руд Камыш-Бурунской мульды в сравнении с (REE+Y)_N спектрами валовых проб фанерозойских оолитовых руд различных месторождений мира. *Болотные Fe руды:* Сомино и Половинкино, Россия [Фелицын, Богомолов, 2016], Подравина, Хорватия [Brenko et al., 2021]. *Аллювиальные оолитовые Fe руды:* Лисаковское, Казахстан [Rudmin et al., 2021]. *Смешанные (лиманные, лагунные, эстуарные, дельтовые):* Джебел Анк, Тунис [Garnit, Bouhlel, 2017]; Синара-Теча, Россия [Новоселов и др., 2018].

и Ленинградская область, Россия). Обеднение LREE руд Лисаковского месторождения М. Рудмин и соавторы связывают с диагенетическими преобразованиями рудного осадка в аэробных условиях [Rudmin et al., 2021]. Ресурс REE в болотных Fe рудах Сомино и Половинкино может быть связан с фосфатами Fe²⁺ (в частности, с вивианитом) [Фелицын, Богомолов, 2016]. Выполненный анализ трендов распределения REE и Y позволяет сделать вывод, что, вероятно, для аккумуляции REE и Y в осадочных железных рудах наиболее благоприятны прибрежно-морские седиментационные обстановки.

Анализ баз литературных данных показал, что структура накопления LREE, MREE и HREE керченскими рудами в целом типична для морских осадочных железорудных месторождений (рисунок 5.18). Однако на этом фоне керченские руды обладают целым рядом индивидуальных особенностей: они содержат больше Σ REE+Y, обогащены Nd, La, MREE, и резко обеднены Th и U. Содержания Pr, Nd, MREE и Y в керченских рудах, в целом, сходны с таковыми в морских железомарганцевых конкрециях и фосфоритах. Максимальное обогащение Nd и MREE характерно для морских глубоководных иловых осадков, общий REE бюджет которых, вероятно, сформирован за счет сорбированных на Fe(Mn)-(окси)гидроксидах и цеолитах форм REE, а также аутигенных фосфатов [Kato et al., 2011; Iijima et al., 2016].

Несмотря на достаточно высокие суммарные концентрации REE и благоприятную структуру накопления LREE, MREE и HREE (рисунок 5.18), ни одно из месторождений осадочных железных руд в настоящее время не разрабатывается как комплексное. Прецедент коммерчески рентабельной добычи редкоземельных элементов из осадочных пород, где REE находятся в сорбированной форме, тем не менее существует. В КНР их добывают из каолиновых кор выветривания, преимущественно развитых по гранитам [Wu et al., 1996; Bao, Zhao, 2008; Li et al., 2017]. В сравнении с традиционными магматогенными месторождениями коры выветривания обладают малыми суммарными запасами ∑REE (<0.01-0.02 MT), но при этом в их балансе очень велик

192



Рисунок 5.18. Средние относительные содержания индивидуальных редкоземельных элементов и их групп (MREE и HREE), а также Y, Th и U в керченских железных рудах в сравнении с таковыми в других типах нетрадиционных и традиционных редкоземельных руд. Концентрации REE и Y: морские оолитовые руды [Baioumy et al., 2017; Garnit, Bouhlel, 2017; Afify et al., 2018; 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 [Батурин, 2009]; морские гидрогенные Fe-Mn конкреции [Muiños et al., 2013; Hein et al., 2016; Conrad et al., 2017; Chen et al., 2018]; каолиновые коры выветривания по гранитам [Wu et al., 1996; Bao, Zhao, 2008; Li et al., 2017]; монацит из карбонатитов, гранитов, сиенитов и россыпей [Le Bas et al., 1992; Andreoli et al., 1994; Kravchenko, Pokrovsky, 1995; Berger et al., 2008; Grammatikopoulos et al., 2013; Long et al., 2013; Jaireth et al., 2014; Лазарева и др., 2015; Lapin et al., 2016; Deng et al., 2017; Singh et al., 2020]; бастнезит из карбонатитов, гидрогермально измененных нефелиновых сиенитов [Xu et al., 2008; Grammatikopoulos et al., 2017; nonaput из нефелиновых сиенитов [Kogarko et al., 2018]. *Средние содержания ∑REE+Y в тонких фракциях керченских железных руд.

вклад промышленно-востребованных элементов. Эти особенности в совокупности с предельно низкими уровнями накопления Th и U, а также простотой переработки, обеспечивают высокую рентабельность добычи REE из этих руд.

5.4.2. Потенциальные технологии переработки осадочных железных руд

Переработка магматогенных REE руд осуществляется по многоступенчатым индивидуальным для руд каждого конкретного технологическим схемам, месторождения. Их основу составляют три главные процедуры: (i) получение концентрата посредством магнитной, электростатической и гравитационной сепарации и/или флотации, (ii) выщелачивание REE и (iii) экстракция индивидуальных REE элементов (селективное восстановление, фракционная кристаллизация, ионным обмен и экстракция растворителем) из продуктов выщелачивания [Gupta, Krishnamurthy, 2005; Haque et al., 2014; Peiravi et al., 2020]. При переработке осадочных железных руд, где преобладают кислородные Fe³⁺ будут неизбежны технологические трудности. соединения Процесс малоэффективен при извлечении субмикронных физического обогащения индивидов фосфатов REE. Кроме того, в этом случае будет потеряна значительная часть сорбированных MREE. Извлечение REE посредством их выщелачивания из валовых руд неизбежно будет сопровождаться переходом в раствор части железа, что увеличит потребление кислоты и потребует дополнительных процедур очистки раствора от этого компонента.

На сегодня мы не располагаем информацией о разработанных и внедренных в промышленность технологиях экстракции REE из осадочных железных руд. Однако, анализ литературы позволяет выделить, как минимум, три нестандартных подхода, на базе которых такая технология может быть разработана. Потенциально для извлечения REE из обогащенных фосфором керченских руд могут быть использованы технологии биогенной дефосфоризации [Wang et al., 2010]. Это процесс предусматривает процедуру избирательного выщелачивания фосфора из

194

руд сообществами S-окисляющих бактерий. В ходе такого процесса фосфаты REE будут разрушены с переходом REE в раствор. Железная руда, очищенная таким образом от фосфора (минерального и сорбированного), может в дальнейшем использоваться для металлургического передела. Есть прямые указания на возможность биологического выщелачивания REE из отходов различных производств [Peiravi et al., 2020].

Второй подход базируется на технологии разделения металлического (Fe) и силикатного (шлакового) расплавов при карботермическом восстановлении сложных Fe руд. Редкие земли при высокой температуре переходят в шлак вместе с силикатными примесями руды. Их селективное извлечение (выщелачивание) затем производится из шлака [Bisaka et al., 2017]. В лабораторных условиях экстракция REE в шлак достигает 94 % и обеспечивает содержания ∑REE 8-12 мас. % при исходной концентрации в руде ∑REE около 2 мас. %.

Третий подход предусматривает использование сложного органического экстрагента (HbetTf2N) для выделения REE из водной пульпы красного шлама – отходов Al производства из бокситов, содержащих до 60 мас. % Fe₂O₃ [Davris et al., 2016]. При температурах экстракции 160-180 °C и времени контакта с экстрагентом более 4 часов в экспериментах достигается 70-85 % полнота извлечения Nd, La, Ce; $\geq 60 \%$ – для Y и прочих REE и 40-45 % – для Sc.

КРАТКОЕ РЕЗЮМЕ К РАЗДЕЛУ 5.4

Анализ промышленных руд Керченского бассейна (Камыш-Бурунская мульда) показал, что по особенностям накопления REE они могут быть квалифицированы как перспективный тип нетрадиционного REE сырья. Опережающее накопление в них промышленно востребованных Pr, Nd и MREE в потенциале способно минимизировать затраты на селективное извлечение полезного компонента, а низкие концентрации Th и U резко снижают класс радиологической опасности как самих руд, так и всех продуктов, и отходов

технологической цепочки. Важнейшими преимуществами керченских железорудных месторождений также являются их простое геологическое строение, возможность отработки открытым способом и дисперсное состояние руд.

РЕЗЮМЕ К ГЛАВЕ 5

В настоящей главе были охарактеризованы главные составляющие керченских железных руд (коричневые, икряные и карбонатные руды, ИХ и отдельные минералы) как REE Y. размерные фракции носители И Доминирующий вклад в общий *SREE*+Y бюджет коричневых и икряных руд вносят Fe(Mn)-(окси)гидроксиды. Для их тонких (<0.25 мм) фракций характерны аномально высокие концентрации *SREE*+Y, которые обеспечивают аутигенные фосфаты LREE (рабдофаноподобные фазы). Вклад иных компонентов осадка, в частности, аллотигенных REE- и Y-содержащих минералов, аутигенных фосфатов Fe²⁺ и Ca-Fe²⁺ и силикатного материала, имеет подчиненное значение. Содержание REE и Y в карбонатных рудах незначительно в сравнении Fe(Mn)-(окси)гидроксидными образом, определяется И, главным количеством заключенных в них рудных частиц.

Основными механизмами аккумуляции REE и Y в керченских рудах является их сорбция на Fe-(окси)гидроксидах (с опережающим накоплением MREE) и образование фосфатов LREE. Накопление и удержание REE в керченских рудах обеспечили шиклы повторяющегося растворения-осаждения Fe(Mn)-(окси)гидроксидов в осциллирующих редокс-условиях раннего диагенеза. Диагенетические преобразования рудного осадка, в значительной мере были связаны с биотическими процессами, иными словами контролировались микробиальным дыханием. Процесс циклического растворения-осаждения Fe(Mn)-(окси)гидроксидов сопровождался сорбцией-десорбцией комплексных соединений REE и носил гистерезисный характер (десорбция REE никогда не была полной). По мере развития этого процесса уровень аккумуляции (сорбции) REE и Y на Fe(Mn)-

196

MREE), (окси)гидроксидах (главным образом последовательно poc, И последовательно сформировалась серия аутигенных фаз: фосфаты LREE, карбонаты Fe и Mn и фосфаты Fe²⁺ и Ca-Fe²⁺. В совокупности характеристики распределения REE и Y в различных типах руд и их индивидуальных компонентах (размерных фракциях, и аутигенных минералов – фосфатах LREE, Fe²⁺ и Ca-Fe²⁺, карбонатов 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 лиманах осциллирующих лагунах И В окислительновосстановительных условиях при ограниченном поступлении терригенного материала. Коричневые руды (продукты окисления коллоидных осадков застойных лагун) формировались в умеренно окислительных обстановках, тогда как икряные руды (пляжные осадки) – в зоне свободной аэрации. Формированию горизонтов Fe-Mn карбонатных руд способствовали восстановительные обстановки: карбонаты кристаллизовались В результате микробиальной редукции Fe(Mn)-(окси)гидроксидов непосредственно из бедных О2 поровых вод. Эти выводы целиком согласуются с общепринятыми представлениями об образовании оолитовых железных руд Керченского полуострова.

Структуры накопления LREE, MREE и HREE морскими осадочными железорудными месторождениями обнаруживают близкое сходство. На этом фоне керченские руды обладают рядом индивидуальных особенностей: они в среднем аккумулируют больше \sum REE+Y, богаты промышленно востребованными Nd, Pr и MREE, и бедны Th и U. Особенности накопления REE в керченских рудах характеризует их как перспективный тип нетрадиционного редкоземельного сырья.

197

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Оолитовые железорудные месторождения керченского типа расположены в пределах обширной киммерийской (N₂¹) Азово-Черноморской железорудной провинции, простирающейся на территориях России, Украины и Грузии. История геологического развития современного Северного Причерноморья в олигоценеплиоцене благоприятствовала образованию богатых железных руд именно на Керченском полуострове. В киммерийское время (N_2^1) на северном шельфе мелководного Эвксинского водоема (территория современного Керченского полуострова) возник и развивался архипелаг мелких островов, береговую линию которых осложняли многочисленные узкие и длинные заливы, лиманы и лагуны. В условиях субтропического теплого переменно-влажного климата В существовавшую систему опресненных лагун, реки палео-бассейнов Дона, Днепра, Буга и др. транспортировали материал латеритных кор выветривания, развитых по докембрийским железистым породам Украинского щита. На геохимическом барьере, возникающем при смешении речных и лагунно-лиманных вод, происходила массовая коагуляция Fe коллоидов и образование железистого осадка. Высокая биопродуктивность лиманов и лагун явилась причиной аккумуляции в этом осадке фосфора. В заливах и лиманах Керченского архипелага хемогенное осадкообразование шло в гидродинамически умеренно подвижной среде и сочеталось с ограниченным поступлением с суши терригенного материала. В конечном счете это привело к формированию крупных аккумуляций богатых железных руд. В киммерийском рудном интервале, мощность которого достигает ~19 м, чередуются Fe²⁺-силикатные (табачные руды), Fe(Mn)-(окси)гидроксидные (коричневые и икряные руды) и Fe-Mn-карбонатые горизонты. Такое строение рудной толщи обеспечили многократные изменения окислительновосстановительных условий в осадке и было обусловлено частыми колебаниями уровня киммерийского моря и активной гидродинамикой прибрежной зоны.

Широкомасштабная добыча Fe руд на Керченском полуострове велась в течение 30-90х годов XX в. Карьерами отрабатывались крупные Камыш-Бурунское, Эльтиген-Ортельское, Яныш-Такильское (Кыз-Аульское) И Катерлезское месторождения. Месторождения керченских Fe руд отличаются простым геологическим строением, дисперсным состоянием руд и высокими содержаниями в них Mn, V, P и As. Систематическое изучение осадочных железных руд керченского типа началось еще в конце XIX века, и к настоящему моменту массив накопленных данных позволил создать генетическую модель их формирования. Однако, до последнего времени отсутствовала систематическая информация о микроэлементной нагрузке как самих руд, так и их индивидуальных компонентов, и сосуществующих с ними осадочных пород, а также об особенностях их микроэлементного состава в связи этих характеристик с процессами седиментации, диагенеза и гипергенного преобразования.

B данной диссертационной работе использован широкий арсенал аналитических методов исследования вещественного состава рудного осадка. Для реконструкции седиментационных обстановок формирования и условий диагенеза керченских Fe руд применен оригинальный подход Дж. Янга [Yang et al., 2017], основанный на анализе трендов фракционирования REE и Y между жидкостью (морская вода, поровые воды) и твердыми фазами морских осадков. Этот подход был дополнен анализом устойчивых генетически-информативных характеристик индивидуальных компонентов осадка. К их числу относятся особенности локализации, морфологии, химического состава аутигенных минералов – фосфатов LREE, Fe²⁺ и Ca-Fe²⁺, карбонатов Fe и Mn, а также изотопные характеристики углерода и кислорода органогенных и аутигенных карбонатов из керченских руд. В результате, на примере двух типовых разрезов Камыш-Бурунской мульды удалось выполнить взаимопроверку реконструкций режимов седиментации и условий диагенеза керченских руд.

Сложное поведение REE в морских железистых осадках контролируют процессы диагенетического преобразования осадка, в значительной мере связанные с микробиальным дыханием. Эти процессы сопровождает каскад химических превращений, в результате которых в осадке последовательно формируются аутигенные фазы – фосфаты LREE, карбонаты и фосфаты Fe²⁺. При этом каждая из твердых фаз осадка и сосуществующие с ними поровые воды приобретают уникальные геохимические метки, В частности, профили распределения REE И Υ. Преобладающие В таких осадках Fe(Mn)-(окси)гидроксиды обогащены MREE, Fe-Mn карбонаты – MREE и HREE. На примере керченских железных руд нами впервые было установлено, что Fe²⁺фосфаты избирательно аккумулируют HREE, а легкие REE формируют собственные минеральные фазы – водосодержащие фосфаты LREE.

Геохимические особенности керченских руд согласованно указывают на то, что они сформировались в опресненных лагунах и лиманах в осциллирующих окислительно-восстановительных условиях при ограниченном поступлении терригенного материала. Коричневые руды образовались в застойных лагунах в умеренно окислительных обстановках. Икряные руды представляют собой пляжные осадки, формирование которых происходило в зоне нагонных волн (иными словами – в зоне свободной аэрации). Регулярные флуктуации уровня киммерийского моря приводили к частой смене окислительно-восстановительных условий в среде накопления железистых осадков. Эти выводы целиком согласуются с общепринятыми представлениями об условиях формирования оолитовых железных руд Керченского полуострова.

Высокий уровень накопления и специфику аккумуляции отдельных групп REE в керченских рудах обеспечило циклическое изменение редокс-условий в осадке и обусловленные ими процессы растворения-осаждения Fe(Mn)-(окси)гидроксидов и сорбции-десорбции комплексных соединений REE. Последний процесс носил гистерезисный характер, и десорбция REE никогда не была полной. С каждым циклом сорбции-десорбции уровень аккумуляции

200

(сорбции) REE и Y на Fe(Mn)-(окси)гидроксидах (главным образом MREE), постоянно возрастал. Это нашло отражение и в изменении минерального состава руд, где последовательно сформировались аутигенные рабдофаноподобные фазы, родохрозит и сидерит, анапаит и вивианит.

Минералого-геохимический анализ, выполненный в данной работе, впервые позволил установить вклад каждого компонента рудного осадка в общий REE+Y бюджет керченских руд. Главными формами аккумуляции REE и Y в керченских рудах являются сорбированные (с опережающим накоплением MREE) на Fe(Mn)-(окси)гидроксидах, а также обильная аутигенная минерализация рабдофаноподобных фаз. Вклады иных компонентов (терригенного материала, аутигенных Fe-Mn карбонатов и фосфатов Fe²⁺ и Ca-Fe²⁺) в ∑REE+Y бюджет этих руд незначительны.

Оолитовые керченские железные руды аккумулируют значимые количества промышленно востребованных Pr, Nd и MREE, что характеризует их как перспективный тип нетрадиционного редкоземельного сырья. В сравнении с фанерозойскими месторождениями-аналогами, керченские руды в среднем богаче Σ REE+Y и, в частности, Nd, Pr и MREE, но при этом бедны Th и U. Опережающее накопление в них Pr, Nd и MREE в потенциале способно минимизировать затраты на селективное извлечение полезного компонента, а низкие концентрации Th и U 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.

Большинство использованных в работе подходов успешно применяется в исследованиях различных осадочных образований. В то же время, комплексный подход, включающий анализ тенденций распределения макро- и микроэлементов в каждом индивидуальном компоненте осадка и особенностей их изменения в связи с процессами седиментации, диагенеза и гипергенного преобразования рудного осадка, применяется гораздо реже. Полученные результаты могут быть экстраполированы на иные акватические Fe-Mn осадки сходного генезиса, и, несомненно, будут полезны при реконструкции параметров седиментогенеза и диагенетических преобразований осадка, а также оценки его REE потенциала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абих Г. В. Геологический обзор полуостровов Керчи и Тамани. Санкт-Петербург: Западно-Кавказский Отдел Императорского Русского Географического Общества, 1873, кн. 8, 160 с.

2. Андреева Н.Я. Минералогия и условия образования керченских железных руд): дис. – Моск. гос. ун-т им. МВ Ломоносова. Геол. фак., 1984. 115 с.

3. Андрусов Н. И. Геологические исследования на Керченском полуострове // Записки Новороссийского общества естествоиспытателей, 1884, т. 9(2), с. 1-198.

4. Андрусов Н.И. Новые геологические исследования на Керченском полуострове, произведенные в 1888 г. // Записки Новороссийского общества естествоиспытателей, 1888, т. 14(2), с. 59-129.

5. Андрусов Н.И. О роде Arcicardium Fischer // Ежегодник по геологии и минералогии России, 1907-1908, т. 9(4-5), 105-114.

6. Афанасенков А.П., Никишин А.М., Обухов А.Н. Геологическое строение и углеводородный потенциал Восточно-Черноморского региона. Москва: Научный мир, 2007, 172 с.

7. Балакина А.А., Самулева В.И. Геологическая карта СССР масштаба 1: 200 000. Серия Крымская. Лист L-37-XIX,XV. Объяснительная записка. Киев: Картографическая фабрика треста «Киевгеология», 1973, 142 с.

8. Батурин Г.Н. Геохимия железомарганцевых конкреций Финского залива, Балтийское море // Литология и полезные ископаемые, 2009, (5), с. 451-467.

9. Белецкий С.В., Белокрыс О.А. Основные аспекты модернизации стратиграфической схемы неогеновых отложений Крымского полуострова // Геологічний журнал, 2013, (3), с. 80-100.

10. Браун Г.А., Каминская А.М., Скобников М.Л., Шапиро И.С., Шифрин Д.В. Краткая промышленная характеристика железорудных месторождений СССР. Железорудная база черной металлургии СССР, Москва: Издательство АН СССР, 1957, с. 65-368.

11. Габлициль К. Физическое описание Таврической области по ее местоположению и всем трем царствам природы. Симферополь, 1785, 198 с.

12. Геология СССР. Том 8. Крым. Часть 1. Геологическое описание / под ред. Муратова М.В., Сидоренко А.В., 1969. – 576 с.

13. Голубовская Е.В. К проблеме происхождения прибрежных фаций "икряных" руд Керченских железорудных месторождений // Литология и полезные ископаемые, 1997, вып. 6, с. 661-667.

14. Голубовская Е.В. О происхождении "коричневых" руд Керченских железорудных месторождений // Литология и полезные ископаемые, 1999, вып. 3, 244.

15. Голубовская Е.В. Фациальные и геохимические особенности железорудного комплекса Керченских месторождений // Литология и полезные ископаемые, 2001, вып. 3, с. 259-273.

16. Голубовская Е.В. Некоторые геохимические особенности железных руд Лисаковского месторождения // Литология и полезные ископаемые, 2003, вып. 3, с. 324-330.

17. Голубовская Е.В. К геохимии разнофациальных оолитовых железных руд Северного Приаралья // Литология и полезные ископаемые, 2005, т. 40(2), с. 215-219.

18. Гордеев В.В. Речной сток в океан и черты его геохимии. Москва: Наука, 1983, 159 с.

19. Гордеев В.В., Лисицын А.П. Геохимическое взаимодействие пресноводной и морской гидросфер // Геология и геофизика, 2014, т. 55(5-6), с. 721-744.

20. Демина Л.И., Копп М.Л., Короновский Н.В., Леонов М.Г., Леонов Ю.Г., Ломизе М.Г., Панов Д.И., Сомин М.Л, Тучкова М.И. Большой Кавказ в альпийскую эпоху / Под ред. Ю.Г. Леонова. Москва: ГЕОС, 2007, 368 с.

21. Дубинин А.В. Геохимия редкоземельных элементов в океане // Литология и полезные ископаемые, 2004, вып. 4, с. 339-349.

22. Кантор М.И. Генезис керченских железорудных месторождений. Труды Конференции по генезису руд железа, марганца и алюминия. Москва-Ленинград: Издательство АН СССР, 1937, с. 118-148.

23. Клочков В.М., Пийяр Ю.Л., Ролик А.Г., Сидоров Д.А., Соловицкий В.Н. Геологическая карта докембрийских образований Украинского щита. Масштаб: 1:1000000. Министерство геологии УССР: Центральная тематическая экспедиция, 1984.

24. Ковалев Б.С, Козловская А.Н., Матвиенко Е.М., Перельштейн В.С., Расточинская Н.С., Чередниченко В.Г. Геологическая карта Украинской и Молдавской ССР. Масштаб 1:1500000. Министерство геологии и охраны недр СССР: Научно-редакционный совет ВСЕГЕИ, 1957.

25. Константов С.А., Кечек В. В., Красильников Л. К., Белоусов В. В. Керченские железорудные месторождения // Туды ВГРО, вып. 325, 1934.

26. Кривдик С.Г., Ткачук В.И. Петрология щелочных пород Украинского щита. Киев: Наукова думка, 1990, 408 с.

27. Кулешевич Л.В., Ларькина Н.Ю., Инина И.С. Минералы железа в коллекции музея геологии докембрия: лимонитовые и гематитовые руды Карелии. Геология и полезные ископаемые Карелии. Петрозаводск: КарНЦ РАН, вып. 13, 2010, с. 131-139.

28. Лазарева Е.В., Жмодик С.М., Добрецов Н.Л., Толстов А.В., Щербов Б.Л., Карманов Н.С., Герсимов Е.Ю., Брянская А.В. Главные рудообразующие минералы аномально богатых руд месторождения Томтор (Арктическая Сибирь) // Геология и геофизика, 2015, т. 56(6), с. 1080-1115.

Лебедев Ю.С., Кириченко О.Н., Ахмедова А.В. Палеогеографические особенности локализации киммерийских железных руд // Литология осадочного чехла УССР, 1991, с. 228-232.
 Левашова Е.В., Скублов С.Г., Марин Ю.Б., Ли С.-Х., Петров Д.А., Кривдик С.Г., Лупашко Т.Н., Ильченко Е.А., Тюленева Н.В., Алексеев В.И. Новые данные о геохимии циркона и возрасте (U-Pb, SHRIMP II) Ястребецкого Zr-REE-Y месторождения (Украинский щит) // Геохимия, 2015, т. 53(6), с. 568-576.

31. Лимонов А.Ф. Черное море. Палеогеографические реконструкции. Плиоцен // Атлас палеогеографических карт. Шельфы Евразии в мезозое и кайнозое. Том 1. Текст. Масштаб: 1:7500000 и 1:5000000. / Гл. ред.: Алексеев М.Н. Москва: Геологический институт Академии Наук СССР, 1992, 104 с.

32. Луговская И.Г., Аликберов В.М., Печенкин И.Г., Тигунов Л.П. Вклад ВИМСа в исследование керченских железных руд // Разведка и охрана недр, 2015, (2), 3-11.

33. Макеев А.Б., Скублов С.Г. Иттриево-редкоземельные цирконы Тимана: геохимия и промышленное значение // Геохимия, 2016, т. 54(9), с. 821-828.

34. Малаховский В. Ф. Геология и геохимия керченских железных руд и их важнейших компонентов. Киев: Изд-во АН Украинской ССР, 1956. – 193 с.

35. Маслов А.В., Шевченко В.П. Систематика редких земель и Th во взвеси и донных осадках устьевых зон разных категорий/классов рек мира и ряда крупных рек Российской Арктики // Геохимия, 2019, т. 64(1), с. 59-78.

36. Муратов М.В. О миоценовой и плиоценовой истории развития Крымского полуострова // Бюллютень МОИП. Отдел геологии, 1954, т. 29(1), с. 4-20.

37. Науменко П.И. Некоторые закономерности размещения рудных залежей Керченско-Таманской области в связи с особенностями ее тектонического строения // Геологический журнал, 1977, т. 37(6), с. 28-33.

38. Науменко П.И. Античный период освоения минеральных богатств Керченско-Таманской области // Геологический журнал, 1979, т. 39(2), с. 56-63.

39. Невесская Л.А., Гончарова И.А., Ильина Л.Б. и др. История неогеновых моллюсков Паратетиса. Москва: Наука, 1986, 208 с.

40. Невесская Л.А., Гончарова И.А., Ильина Л.Б., Парамонова Н.П., Хондкариан С.О. О стратиграфической шкале неогена Восточного Паратетиса // Стратиграфия. Геологическая корреляция, 2003, т. 11(2), с. 3-26.

41. 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.

42. 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.

43. Новоселов К.А., Белогуб Е.В., Котляров В.А., Филиппова К.А., Садыков С.А. Минералогические и геохимические особенности оолитовых железняков Синаро-Теченского месторождения (Курганская обл., Россия) // Геология рудных месторождений, 2018, т. 60(3), с. 301-314.

44. Паллас П. Краткое физическое и топографическое описание Таврической области. / Паллас П., пер. Рижский И. – Санкт-Петербург: Императорская типография, 1795. – 72 с.

45. Пахомова С.В., Розанов А.Г., Якушев Е.В. Растворенные и взвешенные формы железа и марганца в редокс-зоне Черного моря // Океанология, 2009, т. 49(6), с. 835-850.

46. Плахотный Л.Г., Пасынков А.А., Герасимов М.Е., Чир Н.М. Разрывные нарушения Керченского п-ва // Геологический журнал, 1989, (5), с. 40-46.

47. Попов С.П. Минералы рудных пластов Керченского и Таманского полуостровов // Труды геологического музея им. Петра Великого Академии Наук, 1910, т. 4(7), с. 99-198.

48. Попов С.П. Минералогия Крыма. Москва: Изд-во АН СССР, 1938, 352 с.

49. Попов С.П. О карбонатах и силикатах в железных рудах Керченского полуострова // Записки геологического факультета Харькоского университета, 1955, 12, с. 78-93.

50. Попов С.В., Антипов М.П., Застрожнов А.С., Курин Е.Е., Пинчук Т.Н. Колебания уровня моря на северном шельфе Восточного Паратетиса в олигоцене-неогене // Стратиграфия. Геологическая корреляция, 2010, т. 18(2), с. 99-124.

51. Попов С.В., Головина Л.А., Радионова Э.П., Гончарова И.А., Ростовцева Ю.В., Филиппова Н.Ю., Палку Д. Стратотипы и опорные разрезы неогеновых региоярусов юга России и проблемы их границ // Отв. ред.: Гладенков А.Ю. Неоген и квартер России: стратиграфия, события и палеогеография. Москва: ГЕОС, 2018, с. 47-54.

52. Ростовцева Ю.В. Седиментогенез в бассейнах среднего и позднего миоцена Восточного Паратетиса (стратотипический Керченско-Таманский регион): дис. – Моск. гос. ун-т им. МВ Ломоносова. Геол. фак., 2012. 371 с.

53. Ростовцева Ю.В., Кулешов В.Н. Стабильные изотопы (δ¹³C, δ¹⁸O) карбонатов неогена Восточного Паратетиса (Керченско-Таманский регион): условия осадконакопления и постседиментационные изменения // Литология и полезные ископаемые, 2016, т. 51(5), с. 387-401.

54. Рыбкина А.И. Отражение Мессинского кризиса солености в строении верхнемиоценовых отложений Восточного Паратетиса (Керченско-Таманский регион): дис. – Моск. гос. ун-т им. МВ Ломоносова. Геол. фак., 2015, 178 с.

55. Семененко В.Н. Стратиграфическая корреляция верхнего миоцена и плиоцена Восточного Паратетиса и Тетиса. Киев: Наукова думка, 1987, 232 с.

56. Семененко В.Н., Андреева-Григорович А.С., Маслун Н.В., Люльева С.А. Корреляция неогена Восточного Паратетиса по планктонным микрофоссилиям (фораминиферы, наннопланктон, диноцисты) // Сборник научных трудов Института геологических наук НАН Украины, 2009, 1, с. 294-298.

57. Семененко В.Н., Певзнер М.А. Корреляция верхнего миоцена и плиоцена Понто-Каспия по биостратиграфическим и палеомагнитным данным // Известия Академии Наук СССР. Серия геологическая 1979, вып. 1, с. 5-15.

58. Сливинская Г.В., Третяк А.Н. Магнитостратиграфия осадочных отложений позднего неогена Керченского полуострова // Геофизический журнал, 2010, т. 32(2), с. 121-130.

59. Страхов Н. М. Основы теории литогенеза. Т. 1. Типы литогенеза и их размещение на поверхности Земли. Москва: Изд-во АН СССР, 1960, 212 с.

60. Страхов Н.М. Типы литогенеза и их эволюция в истории Земли. Москва: Госгеолтехиздат, 1963, 535 с.

61. Тищенко А.И. Минералы Крыма. Симферополь: Бизнес-Информ, 2015, 304 с.

62. Фелицын С.Б., Богомолов Е.С. Редкоземельные элементы, Rb-Sr и Sm-Nd систематики в торфяно-болотных железных рудах и мхах северо-запада Восточно-Европейской платформы // Литология и полезные ископаемые, 2016, т. 51(2), с. 118-128

63. Фор Г. Основы изотопной геологии. Москва: МИР, 1989, 590 с.

64. Холодов В.Н., Недумов Р.И., Голубовская Е.В. Фациальные типы осадочных железорудных месторождений и их геохимические особенности. Сообщение 1. Фациальные группы осадочных руд, их литология и генезис // Литология и полезные ископаемые, 2012, т. 47(6), с. 447-472.

65. Холодов В.Н., Голубовская Е.В., Недумов Р.И. О происхождении и перспективах развития Киммерийского железорудного бассейна Украины и России // Литология и полезные ископаемые, 2014, т. 49(5), с. 359-380.

66. Ципурский С.И., Голубовская Е.В. Смектиты "табачных" руд керченских месторождений // Литология и полезные ископаемые, 1989, вып. 2, с. 58-73.

67. Чефранова A.B., Лаломов A.B. Питающие провинции позднеплиоценовых редкометально-титановых россыпей Таманского полуострова // Геология рудных месторождений, 2013, т. 55(1), с. 68-81.

68. Шнюков Е.Ф., Науменко П.И. Марганцево-железные руды Керченского бассейна. Симферополь: Крымиздат, 1961, 180 с.

69. Шнюков Е.Ф. Генезис киммерийских железных руд Азово-Черноморской рудной провинции. Киев: Наукова думка, 1965, 194 с.

70. Шнюков Е.Ф., Науменко П.И., Лебедев Ю.С., Усенко В.П., Гордиевич В.А., Юханов И.С., Щирица А.С. Грязевой вулканизм и рудопроявление. Киев: Наукова думка, 1971, 332 с.

71. Шнюков Е.Ф., Орловский Г.Н. Оолиты. Киев: НАН Украины, 2008, 216 с.

72. Юрк Ю.Ю., Шнюков Е.Ф., Лебедев Ю.С., Кириченко О.Н. Минералогия железорудной формации Керченского бассейна. Симферополь: Крымиздат, 1960, 449 с.

73. Яхонтова Л.К., Андреева Н.Я., Ципурский С.И., Науменко П.И. Новые данные по минералогии и условиям образования Керченских железных руд // Минералогический журнал, 1985, т. 7(2), с. 29-43.

74. Afify A.M., Sanz-Montero M.E., Calvo J.P., Wanas H.A. Diagenetic origin of ironstone crusts in the lower Cenomanian Bahariya formation, Bahariya depression, Western Desert, Egypt // Journal of African Earth Sciences, 2015, v. 101, p. 333-349.

75. Afify A.M., Sanz-Montero M.E., Calvo J.P. Differentiation of ironstone types by using rare earth elements and yttrium geochemistry – a case study from the Bahariya region, Egypt // Ore Geology Reviews, 2018, v. 96, p. 247-261.

76. Ahmadnejad F., Mongelli G. Geology, geochemistry, and genesis of REY minerals of the late Cretaceous karst bauxite deposits, Zagros Simply Folded Belt, SW Iran: Constraints on the ore-forming process // Journal of Geochemical Exploration, 2022, 107030.

77. Aiglsperger T., Proenza J. A., Lewis J.F., Labrador M., Svojtka M., Rojas-Puron A., Longo F., Ďurišová, J. Critical metals (REE, Sc, PGE) in Ni laterites from Cuba and the Dominican Republic // Ore Geology Reviews, 2016, v. 73, p. 127-147.

78. Akiyama M., Hayashi M., Matsumoto G.I., Miura, K. Plant remains and related substances in the past lacustrine sediments of the Mt. Riiser-Larsen area, Enderby Land, East Antarctica // Proceedings of the NIPR Symposium on Polar Biology, 1990, v. 3, p. 207-217.

79. Al-Bassam K.S., Tamar-Agha M.Y. Genesis of the Hussainiyat ironstone deposit, Western Desert, Iraq // Mineralium Deposita, 1998, v. 33, p. 266-282.

80. Andersen A.K., Clark J.G., Larson P.B., Donovan, J.J. REE fractionation, mineral speciation, and supergene enrichment of the Bear Lodge carbonatites, Wyoming, USA // Ore Geology Reviews, 2017, v. 89, p. 780-807.

81. Andreoli M.A.G., Smith C.B., Watkeys M., Moore J.M., Ashwal L.D., Hart R.J. The geology of the Steenkampskraal monazite deposit, South Africa: implications for REE-Th-Cu mineralization in charnockite-granulite terranes // Economic Geology, 1994, v. 89(5), p. 994-1016.

82. Artemyev D.A., Ankushev M.N. Trace elements of Cu-(Fe)-sulfide inclusions in bronze age copper slags from South Urals and Kazakhstan: ore sources and alloying additions // Minerals, 2019, v. 9, 746.

83. Assaaoudi H., Ennaciri A., Rulmont A. Vibrational spectra of hydrated rare earth orthophosphates // Vibrational Spectroscopy, 2001, v. 25(1), p. 81-90.

84. Baarli B. G., Brande S., Johnson M.E. Proximality trends in the Red Mountain Formation (Lower Silurian) of Birmingham, Alabama // Oklahoma Geological Survey Bulletin, 1992, v. 145, p. 1-17.

85. Baioumy H.M., Ahmed A.H., Khedr M.Z. A mixed hydrogenous and hydrothermal origin of the Bahariya iron ores, Egypt: evidences from the trace and rare earth element geochemistry // Journal of Geochemical Exploration, 2014, v. 146, p. 149-162.

86. Baioumy H., Omran M., Fabritius T. Mineralogy, geochemistry and the origin of high-phosphorus oolitic iron ores of Aswan, Egypt // Ore Geology Reviews, 2017, v. 80, p. 185-199.

87. Balaram V. Rare earth elements: a review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact // Geoscience Frontiers, 2019, v. 10(4), p. 1285-1303.

88. Bao Z., Zhao Z. Geochemistry of mineralization with exchangeable REY in the weathering crusts of granitic rocks in South China // Ore Geology Reviews, 2008, v. 33(3-4), p. 519-535.

89. Barker S. Dynamics of fluid flow and fluid chemistry during crustal shortening (PhD thesis). The Australian National University, 2007, 217 p.

90. Bau M., Dulski P., Möller P. Yttrium and holmium in South Pacific seawater: vertical distribution and possible fractionation mechanisms // Chemie der Erde, 1995, v. 55, p. 1-15.

91. Bau M., Koschinsky A. Oxidative scavenging of cerium on hydrous Fe oxide: evidence from the distribution of rare earth elements and yttrium between Fe oxides and Mn oxides in hydrogenetic ferromanganese crusts // Geochemical Journal, 2009, v. 43(1), p. 37-47.

92. Bau M., Schmidt K., Koschinsky A., Hein J., Kuhn T., Usui A. Discriminating between different genetic types of marine ferro-manganese crusts and nodules based on rare earth elements and yttrium // Chemical Geology, 2014, v. 381, p. 1-9.

93. Belogub E.V., Shilovskikh, V.V., Novoselov K.A., Blinov I.A., Filippova K.A. (2021). Authigenic rhabdophane from brown iron ore of the oxidation zone of the Babaryk massive sulfide occurrence (South Urals): scanning electron microscope (SEM) and electron backscattered diffraction (EBSD) study // European Journal of Mineralogy, v. 33(5), p. 605-620.

94. Bennett W.W., Canfield D.E. (2020). Redox-sensitive trace metals as paleoredox proxies: a review and analysis of data from modern sediments // Earth-Science Reviews, v. 204, 103175.

95. Berger A., Gnos E., Janots E., Fernandez A., Giese J. Formation and composition of rhabdophane, bastnäsite and hydrated thorium minerals during alteration: implications for geochronology and low-temperature processes // Chemical Geology, 2008, v. 254(3-4), p. 238-248.

96. Berger A., Janots E., Gnos E., Frei R., Bernier F. Rare earth element mineralogy and geochemistry in a laterite profile from Madagascar // Applied Geochemistry, 2014, v. 41, p. 218-228.

97. Berner R.A. GEOCARBSULF: a combined model for Phanerozoic atmospheric O_2 and CO_2 // Geochimica et Cosmochimica Acta, 2006, v. 70(23), p. 5653-5664.

98. Binnemans K., Jones, P.T. Rare earths and the balance problem // Journal of Sustainable Metallurgy, 2015, v. 1(1), p. 29-38.

99. Bisaka K., Thobadi I.C., Pawlik C. Extraction of rare earths from iron-rich rare earth deposits // Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy, 2017, v. 117(8), p. 731-739.

100. Bolhar R., Kamber, B.S., Moorbath, S., Fedo, C.M., Whitehouse, M.J. Characterisation of early Archaean chemical sediments by trace element signatures // Earth Planetary Science Letters, 2004, v. 222, p. 43-60.

101. Bowles J.F.W., Morgan D.J. The composition of rhabdophane // Mineralogical Magazine, 1984, v. 48(346), p. 146-148.

102. Boyle E., Collier R., Dengler A.T., Edmond J.M., Ng, A.C., Stallard R.F., On the chemical massbalance in estuaries // Geochimica and Cosmochimica Acta, 1974, v. 38(11), p. 1719-1728.

103. Braun J.J., Pagel M., Herbilln A., Rosin C. Mobilization and redistribution of REEs and thorium in a syenitic lateritic profile: a mass balance study // Geochimica et Cosmochimica Acta, 1993, v. 57(18), p. 4419-4434.

104. Braun J.J., Pagel M., Muller J.P., Bilong P., Michard A., Guillet B. Cerium anomalies in lateritic profiles // Geochimica et Cosmochimica Acta, 1990, v. 54, p. 781-795.

105. Brenko T., Šoštarić S. B., Karavidović T., Ružičić S., Ivančan T.S. (2021). Geochemical and mineralogical correlations between the bog iron ores and roasted iron ores of the Podravina region, Croatia // Catena, v. 204, 105353.

106. Byrne R.H., Kim K.H. Rare earth element scavenging in seawater // Geochimica et Cosmochimica Acta, 1990, v. 54(10), p. 2645-2656.

107. Byrne R.H., Sholkovitz E.R. Chapter 158 Marine chemistry and geochemistry of the lanthanides // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, 1996, v. 22, p. 497-593.

108. Campbell K.A. Hydrocarbon seep and hydrothermal vent paleoenvironments and paleontology: Past developments and future research directions. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 2006, v. 232(2-4), p. 362-407.

109. Canfield D.E., Thamdrup B.O. Towards a consistent classification scheme for geochemical environments, or, why we wish the term 'suboxic'would go away // Geobiology, 2009, v. 7(4), p. 385-392.

110. Cantrell K.J., Byrne R.H. Rare earth element complexation by carbonate and oxalate ions // Geochimica et Cosmochimica Acta, 1987, v. 51(3), p. 597-605.

111. Capitelli F., Chita G., Ghiara M.R., Rossi M. Crystal-chemical investigation of Fe₃(PO₄)₂·8H₂O vivianite minerals // Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials, 2012, v. 227, p. 92-101.

112. Carvalho L., Monteiro R., Figueira P., Mieiro C., Almeida J., Pereira E., Magalhães V., Pinheiro L., Vale C. Vertical distribution of major, minor and trace elements in sediments from mud volcanoes of the Gulf of Cadiz: evidence of Cd, As and Ba fronts in upper layers // Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers, 2018, v. 131, p. 133-143.

113. Censi P., Zuddas P., Randazzo L. A., Saiano F., Mazzola S., Aricò P., Cuttitta A., Punturo R. Influence of dissolved organic matter on rare earth elements and yttrium distributions in coastal waters // Chemistry and Ecology, 2010, v. 26(2), p. 123-135.

114. Chakhmouradian A.R., Wall F. Rare earth elements: minerals, mines, magnets (and more) // Elements, 2012, v. 8(5), p. 333-340.

115. Chen J., Algeo T.J., Zhao L., Chen Z.-Q., Cao L., Zhang L., Li Y. Diagenetic uptake of rare earth elements by bioapatite, with an example from Lower Triassic conodonts of South China // Earth Science Reviews, 2015, v. 149, p. 181-202.

116. Chen S., Yin X., Wang X., Huang X., Ma Y., Guo K., Zeng Z. The geochemistry and formation of ferromanganese oxides on the eastern flank of the Gagua Ridge // Ore Geology Reviews, 2018, v. 95, p. 118-130.

117. Choi J.H., Hariya Y. Geochemistry and depositional environment of Mn oxide deposits in the Tokoro Belt, northeastern Hokkaido, Japan // Economic Geology, 1992, v. 87(5), p. 1265-1274.

118. Chowns T.M., Rindsberg A.K. Stratigraphy and depositional environments in the Silurian Red Mountain Formation of the southern Appalachian basin, USA. In Diverse Excursions in the Southeast: Paleozoic to Present. Geological Society of America Field Guide, 2015, 39, p. 95-143.

119. Chukanov N.V. Minerals of the Kerch iron-ore basin in Eastern Crimea. Moscow: Mineralogical Almanac Association Ecost, 2005, 112 p.

120. Chukanov N.V., Pekov I.V., Zadov, A.E., Chukanova V.N., Möckel S. Ferrosaponite $Ca_{0.3}(Fe^{2+},Mg,Fe^{3+})_3 \cdot (Si,Al)_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4H_2O$, the new trioctahedral smectite // Zapiski Vserossiyskogo Mineralogicheskogo Obshchestva, 2003, v. 132(2), p. 68-74.

121. Conrad T., Hein J.R., Paytan A., Clague, D.A. Formation of Fe-Mn crusts within a continental margin environment // Ore Geology Reviews, 2017, v. 87, p. 25-40.

122. Davris P., Balomenos E., Panias D., Paspaliaris I. Selective leaching of rare earth elements from bauxite residue (red mud), using a functionalized hydrophobic ionic liquid // Hydrometallurgy, 2016, v. 164, p. 125-135.

123. De Carlo E.H., Wen X.-Y., Irving M. The influence of redox reactions on the uptake of dissolved Ce by suspended Fe and Mn oxide particles // Aquatic Geochemistry, 1997, v. 3, p. 357-389.

124. Deike R.G., Granina L., Callender E., McGee J.J. Formation of ferric iron crusts in Quaternary sediments of Lake Baikal, Russia, and implications for paleoclimate // Marine Geology, 1997, v. 139(1-4), p. 21-46.

125. Della Porta G., Webb G.E., McDonald I. REE patterns of microbial carbonate and cements from Sinemurian (Lower Jurassic) siliceous sponge mounds (Djebel Bou Dahar, High Atlas, Morocco) // Chemical Geology, 2015, v. 400, p. 65-86.

126. Della Ventura G., Bellatreccia F., Williams C.T. Zr-and LREE-rich titanite from Tre Croci, Vico volcanic complex (Latium, Italy) // Mineralogical Magazine, 1999, v. 63(1), p. 123-130.

127. Dellinger M., Bouchez J., Gaillardet J., Faure L., Moureau J. Tracing weathering regimes using the lithium isotope composition of detrital sediments // Geology, 2017, v. 45(5), p. 411-414.

128. Deng M., Xu C., Song W., Tang H., Liu Y., Zhang Q., Zhou Y., Feng M., Wei C. REE mineralization in the Bayan Obo deposit, China: Evidence from mi- neral paragenesis // Ore Geology Reviews, 2017, v. 91, p. 100-109.

129. Diab H., Chouabbi A., Fru E.C., Nacer J.E., Krekeler M. Mechanism of formation, mineralogy and geochemistry of the ooidal ironstone of Djebel Had, northeast Algeria // Journal of African Earth Sciences, 2020, v. 162, 103736.

130. Dill H.G., Melcher F., Gerdes A., Weber B. The origin and zoning of hypogene and supergene Fe–Mn–Mg–Sc–U–REE phosphate mineralization from the newly discovered Trutzhofmühle aplite, Hagendorf pegmatite province, Germany // The Canadian Mineralogist, 2008, v. 46(5), p. 1131-1157.

131. Dodd J., Large D.J., Fortey N.J., Kemp S., Styles M., Wetton P., Milodowski A. Geochemistry and petrography of phosphorus in urban canal bed sediment. Applied geochemistry, 2003, v. 18(2), p. 259-267.

132. Dorn R. Rock coatings. Developments in Earth Surface Processes. In Treatise on Geomorphology. San Diego: Academic Press, 1998, p. 70-97.

133. Egger M., Jilbert T., Behrends T., Rivard C., Slomp C.P. Vivianite is a major sink for phosphorus in methanogenic coastal surface sediments // Geochimica et Cosmochimica Acta, 2015, v. 169, p. 217-235.

134. El Bamiki R., Raji O., Ouabid M., Elghali A., Khadiri Yazami O., Bodinier J.L. Phosphate Rocks: A Review of Sedimentary and Igneous Occurrences in Morocco // Minerals, 2021, v. 11(10), 1137.

135. Elderfield H., Upstill-Goddard R., Sholkovitz E. The rare earth elements in rivers, estuaries, and coastal seas and their significance to the composition of ocean waters // Geochimica et Cosmochimica Acta, 1990, v. 54(4), p. 971-991

136. Emsbo P., McLaughlin P.I., Breit G.N., du Bray E.A., Koenig A.E., 2015. Rare earth elements in sedimentary phosphate deposits: Solution to the global REE crisis? // Gondwana Research, v. 27, p. 776-785.

137. Fatiou A.K.I., Konaté M., Yessoufou S., Glodji C.L.A., Heckmann M., Saley H.G. Geology, mineralogy and geochemistry of the oligocene oolitic iron ore of the Continental Terminal Formation, Kandi Basin, North-East Benin // International Journal of Geosciences, 2019, v. 10(4), p. 491-512.

138. Franceschelli M., Puxeddu M., Carta M. Mineralogy and geochemistry of Late Ordovician phosphate-bearing oolitic ironstones from NW Sardinia, Italy // Mineralogy and Petrology, 2000, v. 69(3), p. 267-293.

139. Fredrickson J.K., Zachara J.M., Kennedy D.W., Dong H., Onstott T. C., Hinman N.W., Li S.M. (1998). Biogenic iron mineralization accompanying the dissimilatory reduction of hydrous ferric oxide by a groundwater bacterium // Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 62(19-20), p. 3239-3257.

140. Freslon N., Bayon G., Toucanne S., Bermell S., Bollinger C., Chéron S., Etoubleau J., Germaina Y., Khripounoff A., Ponzevera E., Rouget M.L. Rare earth elements and neodymium isotopes in sedimentary organic matter // Geochimica et Cosmochimica Acta, 2014, v. 140, p. 177-198.

141. Gamaletsos P.N., Godelitsas A., Filippidis A., Pontikes Y. The rare earth elements potential of Greek bauxite active mines in the light of a sustainable REE demand // Journal of Sustainable Metallurgy, 2019, v. 5(1), p. 20-47.

142. Gao Y., Mucci A. Individual and competitive adsorption of phosphate and arsenate on goethite in artificial seawater // Chemical Geology, 2003, v. 199(1-2), p. 91-109.

143. Garnit H., Bouhlel S. Petrography, mineralogy and geochemistry of the Late Eocene oolitic ironstones of the Jebel Ank, Southern Tunisian Atlas // Ore Geology Reviews, 2017, v. 84, p. 134-153.

144. Geibert W. Processes that regulate trace element distribution in the ocean // Elements, 2018, 14(6), p. 391-396.

145. Gibaga C.R.L., Samaniego J.O., Tanciongco A.M., Quierrez R.N.M., Montano M.O., Gervasio J.H.C., Reyes C.G.R., Peralta M.J.V. The rare earth element (REE) potential of the Philippines // Journal of Geochemical Exploration, 2022, v. 242, 107082.

146. Gloaguen E., Branquet Y., Boulvais P., Moëlo Y., Chauvel J.J., Chiappero P.J., Marcoux E. Palaeozoic oolitic ironstone of the French Armorican Massif: a chemical and structural trap for orogenic base metal-As-Sb-Au mineralisation during Hercynian strike-slip deformation // Mineralium Deposita, 2007, v. 42(4), p. 399-422.

147. Goldstein S., Jacobsen S.B. Rare earth elements in river waters // Earth and Planetary Sciences Letters, 1988, v. 89(1), p. 35-47.

148. Grammatikopoulos T., Mercer W., Gunning C. Mineralogical characterisation using QEMSCAN of the Nechalacho heavy rare earth metal deposit, Northwest Territories, Canada // Canadian Metallurgical Quarterly, 2013, v. 52(3), p. 265-277.

149. Guastoni A., Nestola F., Mazzoleni G., Vignola P. Mn-rich graftonite, ferrisicklerite, stanekite and Mn-rich vivianite in a granitic pegmatite at Soè Valley, central Alps, Italy // Mineralogical Magazine, 2007, v. 71(5), p. 579-585.

150. Gupta C.K., Krishnamurthy N. Extractive metallurgy of rare earths. Boca Raton: CRC Press, 2005, 521 p.

151. Haley B.A., Klinkhammer G.P., McManus J. Rare earth elements in pore waters of marine sediments // Geochimica et Cosmochimica Acta, 2004, v. 68(6), p. 1265-1279.

152. Haque N., Hughes A., Lim S., Vernon C. Rare earth elements: Overview of mining, mineralogy, uses, sustainability and environmental impact // Resources, 2014, v. 3(4), p. 614-635.

153. Hatch G.P. Dynamics in the global market for rare earths // Elements, 2012, v. 8(5), p. 341-346. 154. Hathorn E.C., Stichel T., Brück B., Frank M. Rare earth element distribution in the Atlantic sector of the Southern Ocean: the balance between particle scavenging and vertical supply // Marine Chemistry, 2015, v. 177, p. 157-171.

155. Hearn P.P., Parkhurst D.L., Callender E. Authigenic vivianite in Potomac River sediments: control by ferric oxy-hydroxides // Journal of Sedimentary Research, 1983, v. 53(1), p. 165-177.

156. Hein J.R., Conrad T., Mizell K., Banakar V.K., Frey F.A., Sager, W.W. Controls on ferromanganese crust composition and reconnaissance resource potential, Ninetyeast Ridge, Indian Ocean // Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers, 2016, v. 110, p. 1-19.

157. Hoefs J. Variations of Stable Isotope Ratios in Nature. In Stable Isotope Geochemistry. Springer Textbooks in Earth Sciences, Geography and Environment. Cham: Springer, 2021, p. 267-498.

158. Hoshino M., Ishihara, S. REE-bearing minerals of the late Cretaceous ilmenite-series granites of the inner zone of southwest Japan // Shigen-Chishitsu, 2007, v. 57(2), p. 103-114.

159. Hoshino M., Watanabe Y., Murakami H., Kon Y., Tsunematsu M. Formation process of zircon associated with REE-fluorocarbonate and niobium minerals in the Nechalacho REE deposit, Thor Lake, Canada // Resource Geology, 2012, v. 63, p. 1-26.

160. Hoskin P.W. Trace-element composition of hydrothermal zircon and the alteration of Hadean zircon from the Jack Hills, Australia // Geochimica et Cosmochimica Acta, 2005, v. 69(3), p. 637-648.

161. Hoyle J., Elderfield H., Gledhill A., Greaves M. The behaviour of the rare earth elements during mixing of river and sea waters // Geochimica et Cosmochimica Acta, 1984, v. 48(1), p. 143-149.

162. Hsu T.W., Jiang W.T., Wang Y. Authigenesis of vivianite as influenced by methane-induced sulfidization in cold-seep sediments off southwestern Taiwan // Journal of Asian Earth Sciences, 2014, v. 89, p. 88-97.

163. Hu D. China's governance of exhaustible natural resources under the WTO era: taking its REE governance as a case // Energy Procedia, 2012, v. 16, p. 656-660.

164. Huang F., Xu C.Q., Jin Z.M., Hu M.L., Cai H. Perfect vivianite crystals excavated from a highly sealed ancient tumulus in Jing'an County, Jiangxi Province, China // Archaeological Prospectio, 2019, v. 27(1), p. 63-70.

165. Ihlen P.M., Schiellerup H., Gautneb H., Skår Ø. Characterization of apatite resources in Norway and their REE potential – a review // Ore Geology Reviews, 2014, v. 58, p. 126-147.

166. Iijima K., Yasukawa K., Fujinaga K., Nakamura K., Machida S., Takaya Y., Ohta J., Haraguchi S., Nishio Y., Usui Y., Nozaki T., Yamazaki T., Ichiyama Y., Ijiri A., Inagaki F., Machiyama H., Suzuki K., KatoY. Discovery of extremely REY-rich mud in the western North Pacific Ocean // Geochemical Journal, 2016, v. 50(6), p. 557-573.

167. Jaireth S., Hoatson D.M., Miezitis Y. Geological setting and resources of the major rare-earthelement deposits in Australia // Ore Geology Reviews, 2014, v. 62, p. 72-128.

168. Janots E., Berger A., Gnos E., Whitehouse M., Lewin E., Pettke T. Constraints on fluid evolution during metamorphism from U-T-Pb systematics in Alpine hydrothermal monazite // Chemical Geology, 2012, v. 326, p. 61-71.

169. Jha A.R. Rare earth materials: properties and applications. CRC Press: Boca Raton, 2014, 351 p.
170. Johnson K.S., Gordon R.M., Coale K.H. What controls dissolved iron concentrations in the world ocean? // Marine Chemistry, 1997, v. 57(3), p. 137-161.

171. Jordens A., Cheng Y.P., Waters K.E. A review of the beneficiation of rare earth element bearing minerals // Minerals Engineering, 2013, v. 41, p. 97-114.

172. Kafle B. Stratigraphy, petrography and geochemistry of the Bad Heart Formation, Northwestern Alberta (Ms thesis). Edmonton, University of Alberta, 2011, 150 p.

173. Kato Y., Fujinaga K., Nakamura K., Takaya Y., Kitamura K., Ohta J., Toda R., Nakashima T., Iwamori H. Deep-sea mud in the Pacific Ocean as a potential resource for rare-earth elements // Nature Geoscience, 2011, v. 4(8), p. 535-539.

174. Kim J.H., Torres M.E., Haley B.A., Kastner M., Pohlman J.W., Riedel M., Lee Y.J. The effect of diagenesis and fluid migration on rare earth element distribution in pore fluids of the northern Cascadia accretionary margin // Chemical Geology, 2012, v. 291, p. 152-165.

175. Kimberley M.M. Nomenclature for iron formations // Ore Geology Reviews, 1989, v. 5(1-2), p.1-12.

176. Koeppenkastrop D., De Carlo E.H. Sorption of rare-earth elements from seawater onto synthetic mineral particles: An experimental approach // Chemical Geology, 1992, v. 95(3-4), p. 251-263.

177. Kloprogge J.T., Visser D., Martens W.N., Duong L.V., Frost, R.L. Identification by Raman microscopy of magnesian vivianite formed from Fe^{2+} , Mg, Mn^{2+} and PO_4^{3-} leached from metal and bone fragments in a Roman camp near Fort Vechten, Utrecht, The Netherlands // Netherlands Journal of Geosciences, 2003, v. 82(2), p. 209-214.

178. Kogarko L. Chemical composition and petrogenetic implications of apatite in the Khibiny apatite-nepheline deposits (Kola Peninsula) // Minerals, 2018, v. 8(11), 532.

179. Konhauser K.O. Diversity of bacterial iron mineralization // Earth-Science Reviews, 1998, v. 43(3-4), p. 91-121.

180. Konhauser K.O., Kappler A., Roden E.E. Iron in microbial metabolisms // Elements, 2011, v. 7(2), p. 89-93.

181. Kosmulski M. Isoelectric points and points of zero charge of metal (hydr) oxides: 50 years after Parks' review // Advances in Colloid and Interface Science, 2016, v. 238, p. 1-61.

182. Kopf A.J. Significance of mud volcanism // Reviews of geophysics, 2002, v. 40(2), 2-1-2-52.

183. Kositcin N., McNaughton N.J., Griffin B.J., Fletcher I.R., Groves D.I., Rasmussen B. Textural and geochemical discrimination between xenotime of different origin in the Archaean Witwatersrand Basin, South Africa // Geochimica et Cosmochimica Acta, 2003, v. 67(4), p. 709-731.

184. Kravchenko S.M., Pokrovsky B.G. The Tomtor alkaline ultrabasic massif and related REE-Nb deposits, northern Siberia // Economic geology, 1995, v. 90(3), p. 676-689.

185. Krenn E., Finger F. Formation of monazite and rhabdophane at the expense of allanite during Alpine low temperature retrogression of metapelitic basement rocks from Crete, Greece: microprobe data and geochronological implications // Lithos, 2007, v. 95(1-2), p. 130-147.

186. Kudrass H.R. Marine placer deposits and sea-level changes. In Handbook of marine mineral deposits. CRC Marine Science Series, 2000, p. 3-12.

187. Lakshtanov L.Z., Stipp S.L.S. Experimental study of europium (III) coprecipitation with calcite // Geochimica et Cosmochimica Acta, 2004, v. 68(4), p. 819-827.

188. Lapin A.V., Tolstov A.V., Kulikova I.M. Distribution of REE, Y, Sc, and Th in the unique complex rare-metal ores of the Tomtor deposit // Geochemistry International, 2016, v. 54(12), p. 1061-1078.

189. Le Bas M. J., Kellere J., Kejie T., Wall F., William C.T., Peishan Z. Carbonatite dykes at bayan Obo, inner Mongolia, China // Mineralogy and Petrology, 1992, v. 46(3), p. 195-228.

190. Li Y.H.M., Zhao W.W., Zhou M.F. Nature of parent rocks, mineralization styles and ore genesis of regolith-hosted REE deposits in South China: an integrated genetic model // Journal of Asian Earth Sciences, 2017, v. 148, p. 65-95.

191. Li F., Zhang P., Ma X., Yuan G. The iron oolitic deposits of the lower Devonian Yangmaba formation in the Longmenshan area, Sichuan Basin // Marine and Petroleum Geology, 2021, v. 130, 105137.

192. Liao J., Sun X., Wu Z., Sa R., Guan Y., Lu Y., Li D., Liu Y., Deng Y., Pan Y. (2019). Fe-Mn (oxyhydr) oxides as an indicator of REY enrichment in deep-sea sediments from the central North Pacific // Ore Geology Reviews, v. 112, 103044.

193. Little S.H., Vance D., Lyons T.W., McManus J. Controls on trace metal authigenic enrichment in reducing sediments: insights from modern oxygen-deficient settings // American Journal of Science, 2015, v. 315(2), p. 77-119.

194. Liu H., Chen T., Frost R.L. An overview of the role of goethite surfaces in the environment // Chemosphere, 2014, v. 103, p. 1-11.

195. Liu X., Wang Q., Zhang Q., Zhang Y., Li Y. Genesis of REE minerals in the karstic bauxite in western Guangxi, China, and its constraints on the deposit formation conditions // Ore Geology Reviews, 2016, v. 75, p. 100-115.

196. Liu H., Pourret O., Guo H., Bonhoure, J. Rare earth elements sorption to iron oxyhydroxide: Model development and application to groundwater // Applied Geochemistry, 2017, v. 87, p. 158-166.

197. Liu H., Pourret O., Guo H., Martinez R.E., Zouhri L. Impact of hydrous manganese and ferric oxides on the behavior of aqueous rare earth elements (REE): Evidence from a modeling approach and implication for the sink of REE // International Journal of Environmental Research and Public Health, 2018, v. 15(12), 2837.

198. Long K.R., Van Gosen B.S., Foley N.K., Cordier D. The principal rare earth elements deposits of the United States: a summary of domestic deposits and a global perspective. In Non-Renewable Resource Issues. Springer, 2012, p. 131-155.

199. Lottermoser B.G. Rare-earth element mineralisation within the Mt. Weld carbonatite laterite, Western Australia // Lithos, 1990, v. 24(2), p. 151-167.

200. Lyons T.W., Severmann S. A critical look at iron paleoredox proxies: New insights from modern euxinic marine basins // Geochimica et Cosmochimica Acta, 2006, v. 70(23), p. 5698-5722.

201. Lumiste K., Mänd K., Bailey J., Paiste P., Lang L., Lepland A., Kirsimäe K. REE+Y uptake and diagenesis in Recent sedimentary apatites // Chemical Geology, 2019, v. 525, p. 268-281.

202. Marincea S., Constantinescu E., Ladriere J. Relatively unoxidized vivianite in limnic coal from Capeni, Baraolt Basin, Romania // The Canadian Mineralogist, 1997, v. 35(3), p. 713-722.

203. Maritan L., Mazzoli C. Phosphates in archaeological finds: implications for environmental conditions of burial // Archaeometry, 2004, v. 46(4), p. 673-683.

204. Martin J.M., Whitfield M. The significance of the river input of chemical elements to the ocean. In Trace metals in sea water. NATO Conference Series, vol 9. Boston: Springer, 1983, p. 265-296.

205. Maynard J.B. Geochemistry of oolitic iron ores, an electron microprobe study // Economic Geology, 1986, v. 81(6), p. 1473-1483.

206. McGregor F., Ramanaidou E., Wells M. Phanerozoic ooidal ironstone deposits–generation of potential exploration targets // Applied Earth Science, 2010, v. 119(1), p. 60-64.

207. McManus J., Berelson W.M., Severmann S., Johnson K.S., Hammond D.E., Roy M., Coale K.H. Benthic manganese fluxes along the Oregon-California continental shelf and slope // Continental Shelf Research, 2012, v.43, p.71-85.

208. Minyuk P.S., Subbotnikova T.V., Brown L.L., Murdock K.J. High-temperature thermomagnetic properties of vivianite nodules, Lake El'gygytgyn, Northeast Russia // Climate of the Past, 2013, v. 9(1), p. 433-446.

209. Mondillo N., Balassone G., Bon, M., Chelle-Michou C., Cretella S., Mormone A., Putzolu F., Santoro L., Scognamiglio G., Tarallo M. Rare earth elements (REE) in Al-and Fe-(oxy)-hydroxides in bauxites of provence and languedoc (Southern France): Implications for the potential recovery of rees as by-products of bauxite mining // Minerals, 2019, v. 9(9), 504.

210. Mongelli G., Boni M., Buccione R., Sinisi R. Geochemistry of the Apulian karst bauxites (southern Italy): chemical fractionation and parental affinities // Ore Geology Reviews, 2014, v. 63, p. 9-21.

211. Mosar J., Kangarli T., Bochud M., Glasmacher U.A., Rast A., Brunet M.F., Sosson M. Cenozoic-Recent tectonics and uplift in the Greater Caucasus: a perspective from Azerbaijan. Geological Society, London, Special Publications, 2010, v. 340(1), p. 261-280.

212. Mücke A., Badejoko T.A., Akande S.O. Petrographic-microchemical studies and origin of the Agbaja Phanerozoic Ironstone Formation, Nupe Basin, Nigeria: a product of a ferruginized ooidal kaolin precursor not identical to the Minette-type // Mineralium Deposita, 1999, v. 34, p. 284-296.

213. Mücke A., Farshad F. Whole-rock and mineralogical composition of Phanerozoic ooidal ironstones: Comparison and differentiation of types and subtypes // Ore Geology Reviews, 2005, v. 26(3-4), p. 227-262.

214. Muiños S.B., Hein J.R., Frank M., Monteiro J.H., Gaspar L., Conrad T., Abrantes F. Deep-sea Fe-Mn crusts from the northeast Atlantic Ocean: composition and resource considerations // Marine Georesources and Geotechnology, 2013, v. 31(1), p. 40-70.

215. Murakami T., Utsunomiya S., Imazu Y., Prasad N. Direct evidence of late Archean to early Proterozoic anoxic atmosphere from a product of 2.5 Ga old weathering // Earth and Planetary Science Letters, 2001, v. 184(2), p. 523-528.

216. Nakano S. Manganoan vivianite in the bottom sediments of Lake Biwa, Japan // Mineralogical Journal, 1992, v. 16(2), p. 96-107.

217. Neiva A.M.R., Silva M.M.V.G., Antunes I.M.H.R., Ramos J.M.F. Phosphate minerals of some granitic rocks associated quartz veins from northern and central Portugal // Journal of the Czech Geological Society, 2000, v. 45(3-4), p. 1-9.

218. Nembrini G.P., Capobianco J.A., Viel M., Williams A.F. A Mössbauer and chemical study of the formation of vivianite in sediments of Lago Maggiore (Italy) // Geochimica et Cosmochimica Acta, 1983, v. 47(8). p. 1459-1464

219. Nicholson K. Contrasting mineralogical-geochemical signatures of manganese oxides: guides to metallogenesis // Economic Geology, 1992, v. 87(5), p. 1253-1264.

220. Novák J. K., Pivec E., Stemprok M. Hydrated iron phosphates in muscovite-albite granite from Waidhaus (Oberpfalz, Germany) // Journal of Geosciences, 1996, v. 41(3-4), p. 201-207.

221. Nozaki Y. Rare earth elements and their isotopes in the ocean. In Encyclopedia of Ocean Sciences. Marine Chemistry and Geochemistry. Academic Press, 2001, p. 2354-2366.

222. O'Connell D.W., Jensen M.M., Jakobsen R., Thamdrup B., Andersen T.J., Kovacs, A., Hansen, H.C.B. Vivianite formation and its role in phosphorus retention in Lake Ørn, Denmark // Chemical geology, 2015, v. 409. p. 42-53.

223. Ohta A., Kawabe I. REE(III) adsorption onto Mn dioxide (δ -MnO₂) and Fe oxyhydroxide: Ce(III) oxidation by δ -MnO₂ // Geochimica et Cosmochimica Acta, 2001, v. 65, p. 695-703.

224. Peiravi M., Dehghani F., Ackah L., Baharlouei A., Godbold J., Liu J., Mohanty M., Ghosh T. A review of rare-earth elements extraction with emphasis on non-conventional sources: Coal and coal byproducts, iron ore tailings, apatite, and phosphate byproducts // Mining, Metallurgy, Exploration, 2020, v. 38, p. 1-26.

225. Pe-Piper G., Dolansky L.M. Early diagenetic origin of Al phosphate-sulfate minerals (woodhouseite and crandallite series) in terrestrial sandstones, Nova Scotia, Canada // American Mineralogist, 2005, v. 90(8-9), p. 1434-1441.

226. Philip H., Cisternas A., Gvishiani A., Gorshkov A. The Caucasus: an actual example of the initialstages of continental collision // Tectonophysics, 1989, v. 161(1-2), p. 1-21.

227. Paton C., Hellstrom J., Paul B., Woodhead J., Hergt J. Iolite: freeware for the visualisation and processing of mass spectrometric data // Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2011, v. 26, p. 2508-2518.

228. Petruk W. Mineralogical characteristics an oolitic iron deposit in the Peace River District, Alberta // The Canadian Mineralogist, 1977, v. 15, p. 3-13.

229. Popov S.V., Rögl F., Rozanov A.Y., Steininger F.F., Shcherba I.G., Kováč M. Lithologicalpaleogeographic maps of Paratethys, 10 maps Late Eocene to Pliocene. Scale: 1:5000000 / Ed. by Popov S.V. - Stuttgart: E.Schweizerbrat'sche Verlagsbuchhandlung, 2004, 73 p.

230. Popov S.V., Rostovtseva Y.V., Pinchuk T.N., Patina I.S., Goncharova I.A. Oligocene to Neogene paleogeography and depositional environments of the Euxinian part of Paratethys in Crimean-Caucasian junction // Marine and Petroleum Geology, 2019, v. 103, p. 163-175.

231. Pye K., Dickson J.A.D., Schiavon N., Coleman M.L., Cox M. (1990). Formation of siderite-Mgcalcite-iron sulphide concretions in intertidal marsh and sandflat sediments, north Norfolk, England // Sedimentology, v. 37(2), p. 325-343.

232. Quinn K. A., Byrne R. H., Schijf J. Comparative scavenging of yttrium and the rare earth elements in seawater: competitive influences of solution and surface chemistry // Aquatic Geochemistry, 2004, v. 10(1), p. 59-80.

233. Quinn K.A., Byrne R.H., Schijf J. Sorption of yttrium and rare earth elements by amorphous ferric hydroxide: influence of solution complexation with carbonate // Geochimica et Cosmochimica Acta, 2006, v. 70(16), p. 4151-4165.

234. Rahiminejad A.H., Zand-Moghadam H. Synsedimentary formation of ooidal ironstone: an example from the Jurassic deposits of SE central Iran // Ore Geology Reviews, 2018, v. 95, p. 238-257.
235. Raiswell R., Canfield D.E. The iron biogeochemical cycle past and present // Geochemical Perspectives, 2012, v. 1(1), p. 1-220.

236. Rao C., Wang R.C., Hatert F., Baijot M. Hydrothermal transformations of triphylite from the Nanping No. 31 pegmatite dyke, southeastern China // European Journal of Mineralogy, 2014, v. 26(1), p. 179-188.

237. Rasmussen B. Early-diagenetic REE-phosphate minerals (florencite, gorceixite, crandallite, and xenotime) in marine sandstones: a major sink for oceanic phosphorus // American Journal of Science, 1996, v. 296(6), p. 601-632.

238. Rasmussen B., Buick R., Taylor W.R. Removal of oceanic REE by authigenic precipitation of phosphatic minerals // Earth and Planetary Sciences Letters, 1998, v. 164, p. 135-149.

239. Rodgers K.A. Some occurrences of vivianite in the Auckland area, New Zealand // Journal of Geology and Geophysics, 1977, v. 20(2), p. 363-367.

240. Rodgers K.A., Kobe, H.W., Childs C.W. Characterization of vivianite from Catavi, llallagua Bolivia // Mineralogy and Petrology, 1993, v. 47(2-4), p.193-208.

241. Roh Y., Zhang C.-L., Vali H., Lauf R.J., Zhou J., Phelps T.J. Biogeochemical and environmental factors in Fe biomineralization: magnetite and siderite formation // Clays and Clay Minerals, 2003, v. 51(1), p. 83-95.

242. Rollinson H.R. Using geochemical data. Evaluation, presentation, interpretation. Essex: Longman Scientific & Technical, 1993, 379 p.

243. Rona P.A. The changing vision of marine minerals // Ore Geology Reviews, 2008, v. 33(3-4), p. 618-666.

244. Rothe M., Kleeberg A., Hupfer M. The occurrence, identification and environmental relevance of vivianite in waterlogged soils and aquatic sediments // Earth-Science Reviews, 2016, v. 158, p. 51-64.

245. Roza Llera A., Fuertes-Fuente M., Cepedal A., Martin-Izard A. Barren and Li–Sn–Ta mineralized pegmatites from NW Spain (Central Galicia): a comparative study of their mineralogy, geochemistry, and Wallrock metasomatism // Minerals, 2019, v. 9(12), 739.

246. Rudmin M., Mazurov A., Banerjee S. Origin of ooidal ironstones in relation to warming events: Cretaceous-Eocene Bakchar deposit, South-East Western Siberia // Marine and Petroleum Geology, 2019, v. 100, p. 309-325.

247. Rudmin M., Banerjee S., Abdullayev E., Ruban A., Filimonenko E., Lyapina E., Kashapov R., Mazurov A. Ooidal ironstones in the Meso-Cenozoic sequences in western Siberia: assessment of formation processes and relationship with regional and global earth processes // Journal of Palaeogeography, 2020a, v. 9, p. 1-21.

248. Rudmin M., Reva I., Sokol E., Abdullayev E., Ruban A., Kudryavtsev A., Tolkachev O., Mazurov A. Minerals of rare earth elements in high-phosphorus ooidal ironstones of the Western Siberia and Turgai Depression // Minerals, 20206, v. 10(1), 11.

249. Rudmin M., Kalinina N., Banerjee S., Reva I., Kondrashova E., Kanaki A., Trubin Y., Baldermann A., Mazurov, A. Origin of Oligocene channel ironstones of Lisakovsk deposit (Turgay depression, northern Kazakhstan) // Ore geology reviews, 2021, v. 138, 104391.

250. Ruttenberg K.C. The global phosphorus cycle. In Treatise on Geochemistry, vol. 8. Elsevier Ltd, 2003, p. 585-643.

251. Salama W., El Aref M., Gaupp R. Mineralogical and geochemical investigations of the middle Eocene ironstones, El Bahariya depression, Western Desert, Egypt // Gondwana Research, 2012, v. 22(2), p. 717-736.

252. Salama W. Paleoenvironmental significance of aluminum phosphate-sulfate minerals in the upper Cretaceous ooidal ironstones, E-NE Aswan area, southern Egypt // International Journal of Earth Sciences, 2014, v. 103, p. 1621-1639.

253. Sanematsu K., Kon Y., Imai A., Watanabe K., Watanabe Y. Geochemical and mineralogical characteristics of ion-adsorption type REE mineralization in Phuket, Thailand // Mineralium Deposita, 2013, v. 48(4), p. 437-451.

254. Sapota T., Aldahan A., Al-Aasm I.S. Sedimentary facies and climate control on formation of vivianite and siderite microconcretions in sediments of Lake Baikal, Siberia // Journal of Paleolimnology, 2006, v. 36(3), p. 245-257.

255. Sasmaz A., Sasmaz B., Hein J.R. Geochemical approach to the genesis of the Oligocenestratiform manganese-oxide deposit, Chiatura (Georgia) // Ore Geology Reviews, 2021, v. 128, 103910. 256. Sasmaz A., Zagnitko, V.M., Sasmaz, B. Major, trace and rare earth element (REE) geochemistry of the Oligocene stratiform manganese oxide-hydroxide deposits in the Nikopol, Ukraine // Ore Geology Reviews, 2020, v. 126, 103772.

257. Schijf J., Christenson E.A., Byrne R.H. YREE scavenging in seawater: A new look at an old model // Marine Chemistry, 2015, v. 177, p. 460-471.

258. Seto M., Akagi T. Chemical condition for the appearance of a negative Ce anomaly in stream waters and groundwaters // Geochemical Journal, 2008, v. 42(4), p. 371-380.

259. Seredin V.V., Dai S. Coal deposits as potential alternative sources for lanthanides and yttrium // International Journal of Coal Geology, 2012, v. 94, p. 67-93.

260. Shaltami O.R., Fiannacca P., Fares F.F., Oshebi F.M.E., Siasia G.D., Errishi H. Geochemistry of iron ore at Wadi As Shati, SW Libya: implications on origin, depositional environment, paleooxygenation, paleoclimate and age // Proceeding Book of 14th Biennial Meeting, SGA. Quebec, 2017, p. 37-50.

261. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // Acta crystallographica section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography, 1976, v. 32(5), p. 751-767.

262. Sholkovitz E.R. The flocculation of dissolved Fe, Mn, Al, Cu, Ni, Co and Cd during estuarine mixing // Earth Planetary Science Letters, 1978, v. 41(1), p. 77-86.

263. Sholkovitz E.R. Rare-earth elements in marine sediments and geochemical standards // Chemical Geology, 1990, v. 88(3-4), p. 333-347.

264. Sholkovitz E.R., Landing W.M., Lewis B.L. Ocean particle chemistry: the fractionation of rare earth elements between suspended particles and seawater // Geochimica et Cosmochimica Acta, 1994, v. 58(6), p. 1567-1579.

265. Simonen A. Vivianite from Paakkila, Tuusniemi, Finland // Bulletin of the Geological Society of Finland, 1986, v. 58. p. 271-275.

266. Singh Y. Rare earth elements resources: Indian context. Springer Nature Switzerland AG, 2020, 410 p.

267. Skoček V., Al-Qaraghuli N., Sa'adallah, A. Composition and sedimentary structures of iron ores from Wadi Hussainiyat area // Economic Geology, 1971, v. 66, p. 995-1004.

268. Smrzka D., Zwicker J., Bach W., Feng D., Himmler T., Chen D., Peckmann J. The behavior of trace elements in seawater, sedimentary pore water, and their incorporation into carbonate minerals: A review // Facies, 2019, v. 65(4), p. 1-47.

269. Sokol E.V., Kokh, S.N., Kozmenko O.A., Lavrushin V.Y., Belogub E.V., Khvorov P.V., Kikvadze O.E. Boron in an onshore mud volcanic environment: Case study from the Kerch Peninsula, the Caucasus continental collision zone // Chemical Geology, 2019, v. 525, p. 58-81.

270. 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.

271. Stamatakis M.G., Koukouzas N.K. (2001). The occurrence of phosphate minerals in lacustrine clayey diatomite deposits, Thessaly, Central Greece // Sedimentary Geology, v. 139(1), p. 33-47.

272. Sturesson U. Volcanic ash: the source material for Ordovician chamosite ooids in Sweden // Journal of Sedimentary Research, 1992, v. 62(6), p. 1084-1094.

273. Surya Prakash S.L., Ray D., Paropkari A.L., Mudholkar A.V., Satyanaraynan M., Sreenivas B., Chandrasekharam D., Kota Dalayya Raju Kamesh Sujata Kaisary K. A., Balaram Gurav V Tripti. Distribution of REEs and yttrium among major geochemical phases of marine Fe-Mn-oxides: comparative study between hydrogenous and hydrothermal deposits // Chemical Geology, 2012, v. 312-313, p. 127-137.

274. Taj R.J., Mesaed A.A. Mechanism of formation of Haddat Ash Sham ironstones (Oligo-Miocene), Makkah Al Mokaramah District, West Central Arabian Shield, Saudi Arabia // Arabian Journal of Geosciences, 2013, v. 6, p. 4299-4321.
275. Takai Y., Uehara S. Rhabdophane-(Y), YPO₄·H₂O, a new mineral in alkali olivine basalt from Hinodematsu, Genkai-cho, Saga Prefecture, Japan // Journal of Mineralogical and Petrological Sciences, 2012, v. 107(2), p. 110-113.

276. Taylor K.G., Boult S. The role of grain dissolution and diagenetic mineral precipitation in the cycling of metals and phosphorus: a study of a contaminated urban freshwater sediment // Applied Geochemistry, 2007, v. 22(7), p. 1344-1358.

277. Taylor K.G., Konhauser K.O. Iron in Earth Surface Systems: A Major Player in Chemical and Biological Processes // Elements, 2011, v. 7, p. 83-88.

278. Taylor S.R., McLennan S.M. The continental crust: its evolution and composition. London: Blackwell, 1985, 312 p.

279. Thiagarajan N., Lee C.T.A. Trace-element evidence for the origin of desert varnish by direct aqueous atmospheric deposition // Earth and Planetary Science Letters, 2004, v. 224(1-2), p. 131-141.

280. Tiepolo M., Oberti R., Vannucci R. Trace-element incorporation in titanite: constraints from experimentally determined solid/liquid partition coefficients // Chemical Geology, 2002, v. 191(1-3), p. 105-119.

281. Tobia F.H., Kettanah Y.A., Mustafa M.M. Petrography and geochemistry of Ga'ara sedimentary ironstones, Western Desert of Iraq // Journal of African Earth Sciences, 2014, v. 97, p. 261-272.

282. Tobia F.H., Al-Bassam K.S., Tamar-Agha M.Y. The sedimentary ironstone deposits in the Western Desert of Iiraq: an overview // Iraqi Bulletin of Geology and Mining, 2019, (8), p. 101-124.

283. Toro N., Robles P., Jeldres R. I. Seabed mineral resources, an alternative for the future of renewable energy: a critical review // Ore Geology Reviews, 2020, v. 126, 103699.

284. Toth J.R. Deposition of submarine crusts rich in manganese and iron // Geological Society of America Bulletin, 1980, v. 91(1), p. 44-54.

285. Turner-Walker G. Early bioerosion in skeletal tissues: persistence through deep time // Neues Jahrbuch fur Geologie und Palaontologie-Abhandlungen, 2012, v. 265(2), p. 165-183.

286. Turner-Walker G.H. The characterisation of fossil bone (PhD thesis). Durham University, 1993, 288 pp.

287. USEPA, 2007. Method 3051A – Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, Soils, and Oils 1-30.

288. Van Houten F.B. Search for Milankovitch patterns among oolitic ironstones // Paleoceanography, 1986, v. 1(4), p. 459-466.

289. Van Houten F.B., Arthur M.A. Temporal patterns among Phanerozoic oolitic ironstones and oceanic anoxia // Geological Society Special Publication, 1989, v. 46, p. 33-49.

290. Van Houten F.B., Bhattacharyya D.P. Phanerozoic oolitic ironstones – geologic record and facies mode // Annual Review of Earth and Planetary Sciences, 1982, v. 10(1), p. 441-457.

291. Viana R.R., Prado R.J., Martins T., Vieira R. Mineralogical and chemical characterization of vivianite occurrence in pegmatites from the Eastern Brazilian pegmatite province // Granitic Pegmatites: the State of the Art. / Ed.: Martins T., Vieira R. Memórias 8, 2007.

292. Vignola P., Diella V., Oppizzi P., Tiepolo M., Weiss S. Phosphate assemblages from the Brissago granitic pegmatite, western Southern Alps, Switzerland // The Canadian Mineralogist, 2008, v. 46(3), p. 635-650.

293. Voncken J.H.L. The rare earth elements: an introduction. Cham, Switzerland: Springer International Publishing, 2016, 125 p.

294. Vuillemin A., Ariztegui D., De Coninck A.S., Lücke A., Mayr C., Schubert C.J. Origin and significance of diagenetic concretions in sediments of Laguna Potrok Aike, southern Argentina // Journal of paleolimnology, 2013, v. 50(3), p. 275-291.

295. Wall F. Rare earth element. Critical Metals Handbook, New York: John Willey and Sons, 2014, p. 312-339.

296. Wang J., Shen S., Kang J., Li H., Guo Z. Effect of ore solid concentration on the bioleaching of phosphorus from high-phosphorus iron ores using indigenous sulfur-oxidizing bacteria from municipal wastewater // Process Biochemistry, 2010, v. 45, p. 1624-1631.

297. Warr L.N. IMA–CNMNC approved mineral symbols // Mineralogical Magazine, 2021, v. 85(3), p. 291-320.

298. Wasmund K., Mußmann M., Loy A. The life sulfuric: microbial ecology of sulfur cycling in marine sediments // Environmental microbiology reports, 2017, v. 9(4), 323-344.

299. Włodek A., Grochowina A., Golębiowska B., Pieczka A. A phosphate-bearing pegmatite from Lutomia and its relationships to other pegmatites of the Góry Sowie Block, southwestern Poland // Journal of Geosciences, 2015, v. 60(1), p. 45-72.

300. Wu C., Yuan Z., Bai G. Rare earth deposits in China. In Rare Earth Minerals-Chemistry, Origin and Ore Deposits, New York: Chapman and Hall, 1996, p. 281-310.

301. Wübbeke J. Rare earth elements in China: Policies and narratives of reinventing an industry // Resources Policy, 2013, v. 38(3), p. 384-394.

302. Xu C., Campbell I.H., Kynicky J., Allen C.M., Chen Y., Huang Z., Qi L. Comparison of the Daluxiang and Maoniuping carbonatitic REE deposits with Bayan Obo REE deposit, China // Lithos, 2008, v. 106(1-2), p. 12-24.

303. Xu X., Li Y., Li Y., Lu A., Qiao R., Liu K., Ding H., Wang C. Characteristics of desert varnish from nanometer to micrometer scale: A photo-oxidation model on its formation // Chemical Geology, 2019, v. 522, p. 55-70.

304. Yang J., Torres M., McManus J., Algeo T.J., Hakala J.A., Verba C. Controls on rare earth element distributions in ancient organic-rich sedimentary sequences: role of post-depositional diagenesis of phosphorus phases // Chemical Geology, 2017, v. 466, p. 533-544.

305. Young T.P. Phanerozoic ironstones: an introduction and review // Geological Society, London, Special Publications, 1989, v. 46(1), p. 9-35.

306. Zhang L., Algeo T. J., Cao L., Zhao L., Chen Z.Q., Li Z. Diagenetic uptake of rare earth elements by conodont apatite // Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 2016, v. 458, p. 176-197.

307. Zhukova I.A., Stepanov A.S., Korsakov A.V., Jiang S.Y. Application of Raman spectroscopy for the identification of phosphate minerals from REE supergene deposit // Journal of Raman Spectroscopy, 2022, v. 53(3), p. 485-496.

308. Zitzmann A. The iron ore deposits of Europe and adjacent areas: explanatory notes to the International Map of the iron ore deposits of Europe, 1:2500000. Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover, 1978, 386 p.

309. Zonenshain L.P., Le Pichon X. Deep basins of the Black Sea and Caspian Sea as remnants of Mesozoic back-arc basins // Tectonophysics, 1986, v. 123(1), p. 181-211.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

| Образец | Тип пород/руд | Qz | Gth | Rds | Sd | Cal | Arg | Gp | Brt | Alu | Ilt | Chl |
|-----------|--------------------|----|-----|-----|----|-----|-----|----|-----|-----|-----|-----|
| Ar-3-1 | карбонатные руды | 2 | 41 | 19 | 31 | | | 2 | | | 4 | 2 |
| Ar-3-3 | коричневые руды | 1 | 88 | | | | | 2 | | | 9 | |
| Ar-3-4 | карбонатные руды | 1 | 56 | 14 | 24 | | | | | | 5 | |
| Ar-3-4/1 | карбонатные руды | 4 | 54 | 11 | 25 | | | | | | 4 | 1 |
| Ar-4-1 | коричневые руды | 1 | 92 | | | | | 1 | | | 7 | |
| Ar-5-1 | карбонатные руды | 2 | 17 | 71 | 7 | | | | | | | 3 |
| Ar-5-3 | карбонатные руды | 1 | 43 | 44 | 4 | | | | 8 | | | |
| Ar-5-4 | коричневые руды | | 99 | | | | | 1 | | | | |
| Ar-6-1 | коричневые руды | | 89 | 8 | 1 | | | 1 | | | | |
| Ar-7-1 | коричневые руды | 1 | 81 | 3 | 7 | | | 1 | | | 5 | 3 |
| Ar-7-2* | коричневые руды | | 80 | | 3 | | | 11 | | | 5 | |
| Ar-8-1 | коричневые руды | | 96 | | 1 | | | 2 | | | | |
| Ar-9-1 | коричневые руды | | 95 | 1 | 2 | | | 2 | | | | |
| Ar-10-1* | коричневые руды | | 91 | | | | | 2 | | | 6 | |
| Ar-11-1 | коричневые руды | | 82 | | | | | 7 | | | 11 | |
| Ar-12-3-1 | подрудный горизонт | 5 | 77 | | | 3 | | 1 | 3 | 6 | 4 | |
| Ar-12-3-2 | подрудный горизонт | 5 | 74 | | | 3 | 7 | 1 | | 5 | 5 | |
| Ar-12-3-3 | подрудный горизонт | 5 | 71 | | | 2 | 14 | 1 | | 4 | 3 | |
| Ar-12-8 | подрудный горизонт | 5 | 28 | | | | | 2 | | | 5 | |
| Ar-13-1 | известняк | 6 | 35 | | | 8 | 45 | | | | 4 | 3 |

Таблица А1. Минеральные ассоциации валовых проб руд Камыш-Бурунской мульды, разрез «Аршинцево» (по данным количественного рентгенофазового анализа, в мас. %).

 $\Pi pumevanue: * - содержит 1 % галита. Alu = алунит, Arg = арагонит, Brt = барит, Cal = кальцит, Chl = хлорит, Gp = гипс, Gth = гетит, Ilt = иллит, Qz = кварц, Rds = родохрозит, Sd = сидерит.$

| Образец | Qz | Gth | Rds | Sd | Mgs | Gp | Brt | Ilt | Chl |
|-----------|----|-----|-----|----|-----|----|-----|-----|-----|
| Ar-3-1-s | 2 | 44 | 13 | 42 | | | | | |
| Ar-3-1-ox | 3 | 48 | 15 | 30 | | | | 3 | <1 |
| Ar-3-2-s | 6 | | | 92 | 2 | | | | |
| Ar-3-2-ox | 10 | 78 | | | | | | 8 | 4 |
| Ar-5-1-s | 1 | | 86 | 8 | | | | 4 | 1 |
| Ar-5-1-ox | 1 | 36 | 49 | | | | 14 | | |
| Ar-5-2-s | 1 | | 63 | 32 | | | | 4 | 1 |
| Ar-5-2-ox | 1 | 51 | 40 | 3 | | | | 4 | 1 |
| Ar-5-3-s | 1 | 13 | 67 | 13 | | 1 | | 3 | 1 |
| Ar-5-3-ox | <1 | 28 | 42 | 17 | | 1 | 6 | 4 | 2 |
| Ar-5-5-s | 1 | | 93 | | | | 4 | 2 | |
| Ar-5-5-ox | 2 | 40 | 53 | | | | 3 | 2 | |

Таблица А2. Минеральные ассоциации валовых проб карбонатных руд Камыш-Бурунской мульды, разрез «Аршинцево» (по данным количественного рентгенофазового анализа, в мас. %).

Примечание: s – свежие центральные части карбонатных будин, ох – окисленные периферийные части (рисунки 3.16, 3.26, в). Brt = барит, Chl = хлорит, Gp = гипс, Gth = гетит, Ilt = иллит, Mgs = магнезит, Qz = кварц, Rds = родохрозит, Sd = сидерит.

| Образец | Qz | Gth | Sd | Gp | Ilt | Chl | Kn | Sme |
|-----------------------|----|----------|--------|----|----------|--------|----|-----|
| Ar-3-3A | 2 | 69 | | 5 | | | 1 | 23 |
| Ar-3-3B | 3 | 69 | | 4 | | | 1 | 24 |
| Ar-3-3C | 5 | 68 | | 4 | | | 1 | 22 |
| Ar-3-3D | 1 | 80 | | 3 | | | 1 | 15 |
| Ar-3-3E | 1 | 87 | | 1 | 5 | | | 6 |
| Ar-3-3F | 1 | 91 | | 1 | | | | 7 |
| Ar-3-3G | 3 | 96 | | 1 | | | | |
| Ar-3-3H | 3 | 79 | | 3 | 6 | | | 8 |
| Ar-3-3I | 2 | 92 | | 1 | | | | 5 |
| | | | | | | | | |
| Ar-5-4A | 3 | 68 | | 3 | | | 3 | 23 |
| Ar-5-4B | 3 | 72 | | 2 | | | 3 | 20 |
| Ar-5-4C | 2 | 71 | | 1 | | | 2 | 24 |
| Ar-5-4D | 1 | 83 | | 1 | | | 1 | 15 |
| Ar-5-4E | | 96 | | 1 | | | 1 | 2 |
| Ar-5-4F | | 99 | | 1 | | | | |
| Ar-5-4G | 1 | 95 | | 1 | | | | 3 |
| Ar-5-4H | 1 | 98 | | 1 | | | | |
| Ar-5-4I | 1 | 96 | | | | | | 3 |
| Δr_9_1 Δ | 1 | 76 | | 2 | 6 | | | 15 |
| $\Delta r_{-}9_{-}1R$ | 1 | 70 | | 2 | 0 | | 3 | 15 |
| Δr_{-9-1C} | 1 | 69 | | 2 | 7 | | 5 | 21 |
| $\Delta r_{-}9_{-}1D$ | | 81 | | 2 | 1 | | | 17 |
| $\Delta r_{-}0_{-}1E$ | | 03 | 2 | 2 | | | | 5 |
| $\Delta r_{-}9_{-}1E$ | | 82 | 2 6 | 3 | 3 | 1 | | 5 |
| Ar = 0.1G | | 82 | 8 | 1 | 5 | 1 | | 5 |
| $\Lambda r 0 1 H$ | | 02 70 | 0 7 | 1 | -+ -5 | 1 2 | | 5 |
| $\Delta r_{0} 11$ | | 80 | , 7 | 1 | 3 | ∠ ∕ | | 6 |

Таблица А3. Минеральные ассоциации гранулометрических проб коричневых руд Камыш-Бурунской мульды, разрез «Аршинцево» (по данным количественного рентгенофазового анализа, в мас. %).

Примечание: размер фракций (в мм): x ≤ 0.07 (A); 0.07<x≤ 0.1 (B); 0.01<x≤0.25 (C); 0.25<x≤0.5 (D); 0.5<x≤1 (E); 1<x≤3 (F); 3<x≤5 (G); 5<x≤10 (H), x≤10 (I). Вrt = барит, Chl = хлорит, Gp = гипс, Gth = гетит, Ilt = иллит, Kn = каолинит, Qz = кварц, Sd = сидерит, Sme = смектит.

| Образец | Тип руд | Qz | Gth | Rds | Sd | Brt | Mic | Chl |
|---------------|-------------|----|-----|-----|----|-----|-----|-----|
| KB-17-2-I-1 | коричневые | 45 | 33 | | | | 5 | 14 |
| KB-17-2-I-3 | коричневые | 60 | 33 | | | | | 6 |
| KB-17-2-I-4 | коричневые | 30 | 54 | | | | 7 | 11 |
| KB-17-2-I-8 | карбонатные | 13 | 33 | 37 | 15 | | | 2 |
| КВ-17-2-І-9б | карбонатные | 15 | 28 | 43 | 11 | | 3 | |
| KB-17-2-II-1a | карбонатные | 4 | 46 | 38 | 12 | | | |
| KB-17-2-II-2 | карбонатные | 2 | 32 | 52 | 14 | | | |
| KB-17-2-II-4 | карбонатные | 3 | 44 | 39 | 13 | | 1 | |
| KB-17-2-III-1 | икряные | 3 | 97 | | | | | |
| KB-17-2-III-2 | икряные | 3 | 83 | | | 14 | | |
| KB-17-2-IV-1 | икряные | 2 | 48 | 8 | 13 | 29 | | |
| KB-17-2-V-1 | икряные | 2 | 95 | | | | 2 | |
| KB-17-2-V-3 | икряные | 4 | 83 | | | | 3 | 10 |
| KB-20-1-V-4 | икряные | 8 | 92 | | | | | |

Таблица А4. Минеральные ассоциации валовых проб руд Камыш-Бурунской мульды, карьер «Е» (по данным количественного рентгенофазового анализа, в мас. %).

Примечание: Mic = слюды; Brt = барит, Chl = хлорит, Gth = гетит, Qz = кварц, Rds = родохрозит, Sd = сидерит.

Таблица А5. Минеральные ассоциации проб карбонатных руд Камыш-Бурунской мульды, карьер «Е» (по данным количественного рентгенофазового анализа, в мас. %).

| Образец | Qz | Gth | Rds | Sd | Cal | Arg | Mic |
|------------------|----|-----|-----|----|-----|-----|-----|
| KB-17-2-I-8-s | 8 | | 58 | 31 | | | 3 |
| KB-17-2-I-8-ox | 4 | 36 | 27 | 32 | | 1 | |
| KB-17-2-III-3-s | 49 | | 4 | 45 | | | |
| KB-17-2-III-3-ox | 49 | 36 | | 10 | 5 | | |

Примечание: s – свежие центральные части карбонатных будин, ох – окисленные периферийные части (рисунок 4.1г). Міс = слюды; Arg = арагонит, Brt = барит, Cal = кальцит, Chl = хлорит, Gth = гетит, Qz = кварц, Rds = родохрозит, Sd = сидерит.

| | Oz | Gth | Brt | Gn | Ilt | Ilt-Sme | Chl | Mic | Прочие |
|------------------------------------|--------|----------|-----|----|-----|---------|------|-----|---------------------------|
| КВ-17-2-Ш-1-А | 6 | 70 | 11 | 2 | m | 9 | CIII | 2 | iipo inc |
| KB-17-2-III-1-R | 7 | 78 | 11 | 2 | 7 | 8 | | 2 | |
| KB-17-2-III-1-C | 10 | 70 | | | , | 9 | | 3 | |
| KB-17-2-III-1-C | 3 | 97 | | | | , | | 5 | |
| KB 17 2 III 1 E | 3 | 95 | | | | | | 2 | |
| KD-17-2-III-1-E KB 17-2 III-1 E | 3 | 95 | | | | | | 2 | |
| KD-17-2-III-1-I* | 3 | 95 06 | | | | | | 2 | Mng 1 |
| KD-17-2-III-1-U | 2 | 90 | | | | | | | Mng = 1 |
| КD-1/-2-Ш-1-П ИД 17-2-Ш-1-І | 2 4 | 97 | | | 2 | | | | wing – 1 |
| KD-1/-2-111-1-1 | 4 | 95 | | | 3 | | | | |
| KB-17-2-III-2-A | 5 | 69 | 13 | 2 | | 9 | | 2 | |
| KB-17-2-III-2-B | 7 | 61 | 18 | 2 | | 9 | | 2 | |
| KB-17-2-III-2-C | 13 | 74 | 12 | 1 | | | | | |
| KB-17-2-III-2-D | 2 | 86 | 4 | | | | 6 | 2 | |
| КВ-17-2-Ш-2-Е | 3 | 94 | 3 | | | | | | |
| KB-17-2-III-2-F | 6 | 93 | | | | | | | Mng – 1 |
| KB-17-2-III-2-G | 2 | 91 | 7 | | | | | | 8 - |
| KB-17-2-III-2-H | 2 | 55 | 43 | | | | | | |
| KB-17-2-III-2-I | 1 | 46 | 53 | | | | | | |
| | 1 | 10 | 55 | | | | | | |
| КВ-17-2-V-1-А | 7 | 78 | 2 | | 9 | | 4 | | |
| КВ-17-2-V-1-В | 9 | 69 | 1 | | 8 | 10 | 3 | | |
| KB-17-2-V-1-C | 13 | 86 | | | | | | | Mng - 1 |
| KB-17-2-V-1-D | 2 | 91 | | | | | 7 | | 6 |
| КВ-17-2-V-1-Е | 3 | 97 | | | | | | | |
| KB-17-2-V-1-F | 3 | 97 | | | | | | | |
| KB-17-2-V-1-G | 2 | 97 | | | | | | | Mng - 1 |
| КВ-17-2-V-1-Н | 4 | 96 | | | | | | | 5 |
| KB-17-2-V-1 I | 3 | 97 | | | | | | | |
| _ | | | | | | | | | |
| КВ-17-2-V-3-А | 8 | 63 | | | 26 | | | | Kn – 3 |
| КВ-17-2-V-3-В | 10 | 43 | | | 29 | 4 | 11 | | Kn - 2 |
| KB-17-2-V-3-C | 21 | 59 | | | | | 16 | 3 | |
| KB-17-2-V-3-D | 3 | 97 | | | | | | | |
| КВ-17-2-V-3-Е | 3 | 91 | | | | | 5 | | Mng - 1 |
| KB-17-2-V-3-F | 4 | 95 | | | | | | | Mng – 1 |
| KB-17-2-V-3-G | 3 | 96 | | | | | | | Mng - 1 |
| КВ-17-2-V-3-Н | 4 | 82 | | | | | 12 | 2 | Mng - 1 |
| KB-17-2-V-3-I | 4 | 65 | | | | | 10 | 1 | Mng – 1, Sd – 9, Rds – 11 |
| | 1.5 | | | 10 | | | | | |
| KB-20-1-V-4A | 15 | /4 | | 10 | | | 2 | 0 | Cal - 1, AAS $- 10$ |
| KB-20-1-V-4B | 27 | 53 | | 9 | | | 3 | 8 | AAS - 4 |
| КВ-20-1-V-4C | 27 | 60 | | 5 | | | 2 | 6 | AAS - 4 |
| KB-20-1-V-4D | 3 | 97 | | | | | | | AAS - 11 |
| KB-20-1-V-4E | 3 | 97 | | | | | | | AAS - 15 |
| KB-20-1-V-4F | 3 | 97 | | | | | | _ | AAS - 15 |
| KB-20-1-V-4G | 5 | 88 | | | | | 2 | 6 | AAS - 7 |
| KB-20-1-V-4H | 5 | 87 | | | | | 2 | 7 | AAS - 14 |
| KB-20-1-V-4I | 5 | 85 | | | | | 1 | 5 | Sd – 3, AAS – 15 |

Таблица А6. Минеральные ассоциации гранулометрических проб коричневых руд Камыш-Бурунской мульды, карьер «Е» (по данным количественного рентгенофазового анализа, в мас. %).

Примечание: размер фракций (в мм): $x \le 0.07$ (A); $0.07 < x \le 0.1$ (B); $0.01 < x \le 0.25$ (C); $0.25 < x \le 0.5$ (D); $0.5 < x \le 1$ (E); $1 < x \le 3$ (F); $3 < x \le 5$ (G); $5 < x \le 10$ (H), $x \le 10$ (I). AAS = слабоокристаллизованные алюмосиликаты, Mic = слюды, Brt = барит, Chl = хлорит, Gp = гипс, Gth = гетит, Ilt = иллит, Mng = манганозит, Kn = каолинит, Qz = кварц, Rds = родохрозит, Sd = сидерит, Sme = смектит.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

| | 4 TT V | | | | ~ | | | | TC | F | 0 |
|------------|------------------|---------------|---------------|----------|-------------|------------|--------------|-------------|--------|------------------|------------|
| Габлина Б | | COCTAR VEDE | опа и киспот | IODA KAN | NOUBTOR NS | nagmuulliv | составляющих | Weneguliy n | WΠ K S | amhiill-bynyiick | OR WALL TH |
| таулица р. | I. IISUIUIIIDIII | COULTED VIJIC | оода и кислор | ода кар | JOURATUD HS | pasinandia | составляющих | ποποπρία μ | уд іхс | | ОИ МУЛЬДЫ. |
| , | | <i>.</i> | · · · 1 | / ' I | | 1 | , | 1 | 211 | 212 | J / 1 |

| Образец | Возраст | Описание | Мине | ральн % | ый со 6 | остав, | Содержание карбонатов | δ ¹³ C (V-PDB), | δ ¹⁸ O (V-PDB), | $\delta^{18}O$ (V-SMOW), |
|-----------|----------|---|------|------------|------------|--------|-----------------------|----------------------------|----------------------------|--------------------------|
| | _ | | Sd | Rds | Arg | Cal | в образце | 700 | 700 | 700 |
| Разрез «А | ршинце | зо», Камыш-Бурунская мульда | | | | | | | | |
| Ar-3-1s | | | 0 | 100 | 0 | 0 | 85 | -28.8 | -4.4 | 26.4 |
| Ar-3-2s | | | 100 | 0 | 0 | 0 | 92 | -16.6 | -3.2 | 27.6 |
| Ar-5-1s | NT 1 | Свежие карбонатные руды, содержащие редкие Fe ³⁺ -(окси)гидроксидные | 9 | 91 | 0 | 0 | 94 | -36.3 | -3.5 | 27.3 |
| Ar-5-2s | 1N2* | рудные частицы (горизонты Ar-3 и Ar-5) | 66 | 34 | 0 | 0 | 95 | -9.1 | -4.0 | 26.8 |
| Ar-5-3s | | | 84 | 16 | 0 | 0 | 80 | -33.5 | -3.9 | 26.9 |
| Ar-5-5s | | | 100 | 0 | 0 | 0 | 93 | -12.6 | -3.7 | 27.1 |
| Карьер «Н | Е», Камь | иш-Бурунская мульда | | | | | | | | |
| KB-I-1 | | | 0 | 0 | 98 | 2 | 96 | -0.5 | -3.5 | 27.3 |
| KB-I-2 | NT 1 | Скелетные останки моллюсков семейств Cardiidae и Dreissenidae (?) из | 0 | 0 | 98 | 2 | 99 | -0.9 | -3.9 | 26.9 |
| KB-I-4 | 1N2 | коричневых руд (горизонт КВ-І) | 1 | 2 | 97 | 0 | 96 | -0.4 | -4.4 | 26.4 |
| KB-1 | | | 0 | 0 | 98 | 0 | 98 | -2.4 | -5.1 | 25.7 |
| KB-I-8s | N_2^1 | Свежие карбонатные руды, с редкими Fe ³⁺ -(окси)гидроксидными рудными частицами (граница горизонтов коричневых КВ-I и карбонатных КВ-II руд) | 44 | 56 | 0 | 0 | 96 | -16.5 | -4.7 | 26.1 |
| KB-II-3s | N_2^1 | Свежие карбонатные руды с многочисленными Fe ³⁺ - (окси)гидроксидными рудными частицами (горизонт KB-II) | 62 | 38 | 0 | 0 | 31 | -17.1 | -3.9 | 26.9 |
| KB-V-2a | N 1 | Материал выполнения полостей/прожилков в плотной икряной руде | 0 | 100 | 0 | 0 | 98 | -18.7 | -7.1 | 23.6 |
| KB-V-2b | 1N2* | (горизонт КВ-V) | 0 | 100 | 0 | 0 | 99 | -12.9 | -8.6 | 22.0 |
| KB-V-4a | N_2^1 | Псевдоморфоза по раковине моллюска рода <i>Dreissena</i> (?) из плотной икряной руды (горизонт КВ-V) | 0 | 77 | 0 | 23 | 100 | -18.8 | -6.4 | 24.3 |
| KB-V-4b | N_2^1 | Псевдоморфоза по раковине моллюска класса <i>Gastropoda</i> из плотной икряной руды (горизонт KB-V) | 0 | 100 | 0 | 0 | 99 | -19.0 | -5.5 | 25.2 |

Примечание: Sd = сидерит, Rds = родохрозит, Arg = арагонит, Cal = кальцит. Взаимное расположение рудных горизонтов показаны на рисунках 3.16 и 4.16, облик образцов – на рисунках 3.2в,г, 4.1г, 4.3а-в. Идентификация фаз проводилась методом количественного рентгенофазового анализа; доля каждой фазы приведена относительно общего содержания карбонатов в образце. * = данные [Ростовцева, Кулешов, 2016].

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Таблица В.1. Микроэлементный состав киммерийских железных руд Камыш-Бурунской мульды в сравнении с таковым сопочных брекчий крупных (Булганакский очаг) и малых (Владиславовский, Солдатско-Слободской) грязевых вулканов Керченского полуострова.

| | | | | B, ppm | | | Li, ppr | Содержание | |
|--|---------------------------|----|----------|--------|------|----------|---------|------------|--------------------------|
| Тип пород | Тип пробы | Ν | X_{cp} | Min | Max | X_{cp} | Min | Max | слоистых силикатов, % |
| Разрез «Аршинцево», Камыш-Бурунская м | уьда | | | | | | | | |
| | валовая | 13 | 10.5 | 0.43 | 18.8 | 5.66 | 3.09 | 8.65 | 3-11 |
| Оолитовые (табачные и коричневые) руды | грубые фракции (≥0.25 мм) | 18 | 9.17 | 1.30 | 17.4 | 6.43 | 3.13 | 11.3 | 3-17 |
| | тонкие фракции (<0.25 мм) | 9 | 17.8 | 6.21 | 34.9 | 12.7 | 10.2 | 15.4 | 21-26 |
| Карбонатные (сидеритовые) руды | валовая | 7 | 10.9 | 6.60 | 18.5 | 6.65 | 4.38 | 8.53 | 3-8 |
| Известняк* | валовая | 1 | 8.87 | _ | — | 4.81 | — | — | ~7 |
| Карьер «Е», Камыш-Бурунская мульда | | | | | | | | | |
| Оолитовые (табачные и коричневые) руды | валовая | 3 | 29.8 | 16.5 | 47.6 | 10.8 | 6.79 | 14.6 | ~15 |
| | валовая | 4 | 50.1 | 23.9 | 70.8 | 7.60 | 7.03 | 8.60 | 2-4 |
| Оолитовые (икряные) руды | грубые фракции (≥0.25 мм) | 22 | 57.6 | 18.5 | 89.5 | 7.17 | 4.40 | 9.75 | 2-13 |
| | фракции тонкие (<0.25 мм) | 10 | 53.6 | 17.5 | 84.0 | 12.6 | 8.58 | 17.1 | 14-23 |
| Карбонатные (родохрозитовые) руды | валовая | 3 | 10.5 | 6.70 | 12.7 | 7.74 | 6.18 | 10.1 | 2-3 |
| Булганакский очаг | | | | | | | | | |
| | валовая | 21 | 857 | 513 | 1497 | 80.3 | 52.9 | 120 | 50-62 |
| Сопочные орекчии | тонкая фракция (<1 мкм) | 1 | 757 | | | 116 | | | 89 |
| | тонкая фракция (<0.2 мкм) | 1 | 3534 | | | 143 | | | |
| Владиславовский вулкан | | | | | | | | | |
| Correction of fractions in the second | валовая | 6 | 180 | 88.5 | 250 | 60.4 | 45.9 | 76.8 | 45-57 |
| Сопочные орекчии | тонкая фракция (<1 мкм) | 1 | 244 | | | 106 | | | 91 |
| | тонкая фракция (<0.2 мкм) | 1 | 697 | | | 133 | | | 90 |
| Солдатско-Слободской вулкан | | | | | | | | | |
| Сопочные брекчии [†] | валовая | 5 | 176 | 68.4 | 248 | 47.2 | 34.9 | 50.9 | ~57 |
| | тонкая фракция (<1 мкм) | 1 | 264 | | | 75.7 | | | 84 |

Примечание: Х_{ср} = среднее содержание; мин = минимальные содержания; макс = максимальные содержания. Содержание слоистых силикатов дано по данным количественного рентгенофазового анализа (таблицы A1-A6). [†] = по данным [Sokol et al., 2019].