

УДК 553.08:553.21:553.25:553.31

## МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ВЕРХНЕМЕЛОВЫХ МОРСКИХ ЖЕЛЕЗНЯКОВ АЯТСКОЙ СВИТЫ (ТУРГАЙСКИЙ ПРОГИБ)

**Максимов Прокопий Николаевич<sup>1</sup>,**  
yakutprosh@gmail.com, pnm1@tpu.ru

**Рудмин Максим Андреевич<sup>1</sup>,**  
rudminma@tpu.ru

<sup>1</sup> Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
Россия, 635050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

**Актуальность.** Наиболее распространённым типом осадочных месторождений железа являются залежи морских ооидовых железняков. Условия образования фанерозойских ооидовых железняков долгое время служат предметом для многочисленных дискуссий.

**Цель** работы заключается в изучении минералого-геохимических особенностей ооидовых железняков аятской свиты верхнемелового возраста для оценки седиментационных и геохимических условий их образований.

**Методика** исследования включала в себя следующие виды лабораторно-аналитических работ: петрографический анализ, рентгенодифракционный анализ, сканирующая электронная микроскопия, рентгенофлуоресцентный анализ, масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой.

Была получена минералого-геохимическая характеристика аятских железняков, указывающая на их диагенетическое формирование в прибрежно-морских условиях. Основными *in situ* формами в породах являются бертьерин-сидеритовые ооиды, пеллоиды, микроооиды и преимущественно карбонатный цемент. Наличие второстепенных аутигенных минералов, таких как глаукоцит, апатит, пирит, вюрцит и барит, указывает на колебания физико-химических условий среды при диагенезе железистых осадков аятской свиты. Формирование пирита и вюрцита контролировалось придонной обстановкой с дефицитом кислорода и активной бактериальной сульфат-редукцией. Ассоциация сидерита, бертьерина, вюрцита, пирита и барита среди ооидов указывает на, вероятно, единый механизм поступления основных минералообразующих ионов. По данным масс-спектрологии среднее суммарное содержание редкоземельных элементов составило 83,1 ppm, при этом наблюдается общий дефицит La, Ce, Pr, Nd. Характер поведения микроэлементов в валовом составе железняков аятской свиты имеет общие тренды с континентальными железняками Лисаковского месторождения. Это позволяет судить о сходстве процессов образования основных форменных элементов для обоих типов железняков.

### **Ключевые слова:**

Ооидовые железняки, диагенез, минералогия, геохимия, аятская свита, Тургайский прогиб.

### **Введение**

Морские ооидовые железняки пользуются широким распространением в различных регионах Земли и формировались в определенные периоды фанерозоя. Эти отличительные осадочные породы долгое время являются объектом для фундаментальных геологических исследований [1–5], многие из которых направлены на изучение глобальной эволюции океана [6, 7]. Природа ооидовых железняков остаётся дискуссионной проблемой во многом в силу отсутствия соизмеримых современных аналогов подобных залежей [4, 8, 9]. Одна из гипотез генезиса основывается на континентальном источнике железа. Её ключевые положения заключаются в интенсивной мобилизации металлов при выветривании горных пород магматического и метаморфического генезиса, их переносе преимущественно речными и подземными водами в виде коллоидов или истинных растворов и осаждении в зоне прибрежно-морской седиментации [10–12]. Формирование крупных месторождений ооидовых (или оолитовых) железных руд ряд ученых связывает с флюидной разгрузкой в морских обстановках, подобной так называемым «холодным просачиваниям» (cold seeps) или вулканическим эксгалациям в некоторых современных морях [4, 8–10, 13, 14]. Так, например, исследования ооидовых железняков с се-

веро-восточного карибского шельфа Венесуэлы (южнее о. Маргарита) позволили Майклу Кимберли выдвинуть теорию о гидротермальной мобилизации железонасыщенных растворов, которые замещали первичные оолитовые известняки в морских придонных условиях [4]. Также флюидная разгрузка как источник металлов рассматривается при изучении генезиса Западно-Сибирского железорудного бассейна (Россия) [8, 9, 14–16].

Основная цель данной работы заключается в изучении петрографических и минералого-геохимических особенностей ооидовых железняков верхнемеловой аятской свиты для анализа седиментационных и геохимических условий их образования и оценки основных источников металлов.

### **Геологическая характеристика объекта**

Объектом для исследования послужили верхнемеловые железняки аятской свиты, распространенные в пределах северной части Тургайского прогиба (рис. 1). Административно район изучаемого искусственного обнажения расположена в 130 км к юго-западу от г. Костанай в Костанайской области Республики Казахстан. Формирование Тургайского прогиба связано с юрскими и мел-кайнозойскими этапами структурного развития [17, 18]. В пределах проги-

ба в верхнемеловое время существовал уникальный трансконтинентальный Тургайский пролив, узкий и вытянутый в меридиональном направлении, соединявший Западно-Сибирское и Среднеазиатское (Туранское) моря, которые в настоящее время представ-

ляют собой крупные платформенные равнины [17, 18]. В позднем мелу в результате регионального погружения в пределах Тургайской впадины господствовал морской режим, с которым ассоциируются морские железняки аятского типа [17–22].

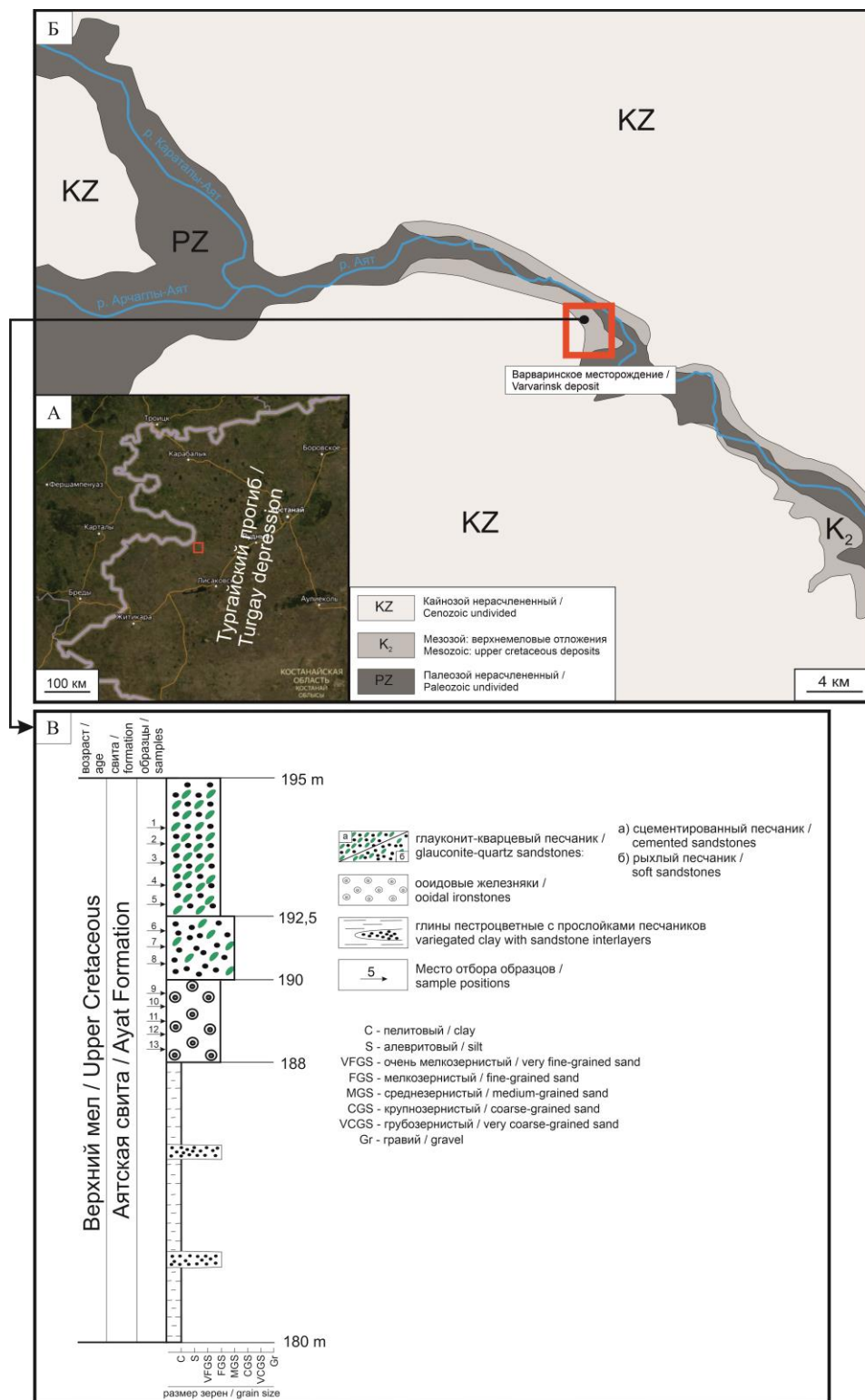


Рис. 1. А) обзорная схема (на основе Google Map) расположения Тургайского прогиба; Б) геологическая схема изучаемого района; В) литостратиграфическая колонка изучаемой части аятской свиты

Fig. 1. A) location map (based on Google Map) of the Turgay depression; B) simplified geological scheme; C) lithostratigraphic column of the Ayat Formation in the studied outcrop

### Материал и методика исследования

Отбор проб железняков верхнемеловой аятской свиты осуществлялся из бортов вскрышных пород в пределах карьера Варваринского месторождения (рис. 1). Всего было отобрано 13 образцов из трёх основных литотипов. Из всех образцов были изготовлены полированные шлифы и аншлифы для петрографических и микроскопических исследований. При изготовлении шлифов и аншлифов для обработки поверхности образцов использовались абразивные порошки карбида кремния (SiC) размерной фракции до 3 мкм и алмазные суспензии (до 1 мкм) для тонкой полировки. Для определения минералогических и геохимических особенностей железняков и вмещающих пород аятской свиты проводился комплекс лабораторно-аналитических исследований имеющихся проб. Изучение литологических характеристик проводилось с помощью петрографического микроскопа (13 образцов). Микроструктурные и минеральные характеристики, химический состав отдельных минералов исследовались с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) TESCAN Vega 3 SBU, оснащенного детектором для энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа OXFORD X-Max 50. СЭМ съёмки проводились в режиме полного вакуума при следующих параметрах: ускоряющее напряжение 20 кВ, интенсивность тока зонда в пределах 5...12 нА, фокусное расстояние 6...15 мм. Исследования проводились на полированных шлифах и аншлифах (13 препаратов) с тонким углеродным покрытием толщиной менее 15 нм. Определение валового минерального состава, идентификация глинистых минералов и количественный анализ минералов выполнялись методом рентгенодифракционного анализа (РДА; 13 образцов). Диаграммы записывались на дифрактометре Rigaku Ultima IV с Cu K $\alpha$  анодом при 40 кВ и 30 мА. Съёмка проводилась в диапазоне 3–65° по шкале 2-theta со скоростью 1° в минуту с шагом 0,02°. Аксессуарные минералы в расчетах не учитывались и, вероятно, составляют валовую долю менее 0,5 %. Содержания основных оксидов были определены рентгенофлуоресцентным методом с использованием микроанализатора HORIBA XGT 7200, оснащённым энергодисперсионным детектором с пределом обнаружения химических элементов до 0,01 %. Параметры РФА съёмки были следующие: напряжение 50 кВ, ток 0,5 мА, диаметр рентгеновского пучка 1,2 мм, время накопления спектра 100 с. Концентрации основных оксидов (Na<sub>2</sub>O, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, K<sub>2</sub>O, CaO, TiO<sub>2</sub>, MnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3(tot)</sub>) рассчитывались на основе метода калибровочной кривой. Калибровочные кривые для каждого оксида были построены на основе набора стандартных образцов горных пород (СГХ-1, СГХ-3, СГХ-5, СГХМ-1, СГХМ-2, СГХМ-3, СДУ-1, СТ-2а, СГД-2а, СКД-1, СГ-3, СГ-4). Исследуемые образцы (13 проб) подготавливались в несколько этапов: исходная тонко истёртая масса спрессовывалась под гидравлическим прессом в таблетки, после чего они прокаливались в муфельной печи при температуре 900 °С в течение 9 часов. Определение по-

терь при прокалывании (ППК) проводилось гравиметрическим методом как разница веса образца до и после спекания в муфельной печи. Содержания микроэлементов определялись в железняках и вмещающих породах (6 проб) с помощью масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) на масс-спектрометре ELAN DRC-e.

### Результаты

#### Петрография и минералогия

Изучаемый горизонт аятской свиты состоит из трех основных литотипов (рис. 1, В). В основании изучаемого горизонта залегают железняки мощностью до 2 м, над которыми залегают слабо сцементированные среднезернистые глауконит-кварцевые песчаники с различной степенью окатанности терригенного материала. Мощность слабо сцементированных песчаников составляет в среднем 1,5 м. Выше залегают крепко сцементированные глауконит-кварцевые песчаники с мощностью до 3,5 м.

Ооидовые железняки обладают бурым цветом с пористой текстурой и следами окисления. Среди компонентного состава наблюдаются детрит органической природы (рис. 2, В). Также присутствуют структуры «обволакивания» с весьма выдержанной толщиной по периферии железистых ооидов (рис. 2, Б), представленные сидеритом. Железняки в основном состоят на 40...50 % из карбонатного цемента (сидерит; рис. 2, Г), 30...40 % из ооидов (рис. 2, Б) и около 10 % приходится на другие аллотигенные и второстепенные *in situ* минералы. Ооиды имеют сферическую и субсферическую форму с размерами от 0,5 до 0,7 мм. Форма ооидов сохраняется независимо от их размеров. По строению ооиды состоят в основном из кварцевого ядра и кортекса (тонкие пластинки), представлены алюмосиликатной и карбонатной фазой, с различной долей железа, что детектируется как бертьерин и сидерит, соответственно (рис. 2, А, Б). В некоторых ооидах наблюдаются микротрещины, которые заполняются цементирующим минералом, иногда с включениями пирита.

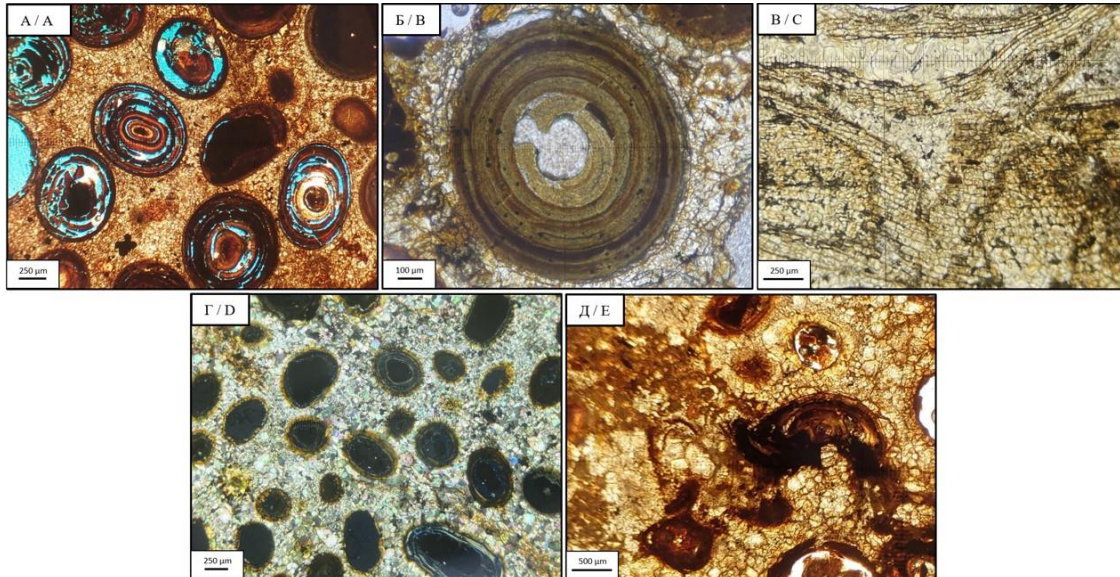
Слабо сцементированные среднезернистые глауконит-кварцевые песчаники состоят преимущественно из окатанного обломочного материала. Размер обломков кварца достигает 1,5 мм в диаметре, тогда как обломки калиевых полевых шпатов (КПШ), ильменита, магнетита и некоторых других минералов не превышают 1 мм в диаметре. В отличие от вышележающих крепко сцементированных песчаников, слабо сцементированные среднезернистые глауконит-кварцевые песчаники характеризуются наибольшим содержанием глинистого материала (около 20 %), а также относительно крупными зёрнами терригенного материала.

Сцементированные глауконит-кварцевые песчаники состоят на 35 % из кварца, 30 % из кремнистого цемента, 15 % из КПШ, 10 % из зёрен глауконита, 5 % из пирита, а остальные 5 % приходится на второстепенные минералы, такие как апатит, магнетит, рутил и циркон. Зёрна кварца полуокатанные, местами полуугловатые. Пирит встречается в виде самостоятельных идиоформных зёрен, фрамбоидов и отдельных мик-

ровключений в зернах глауконита (рис. 4, А). Помимо этого, наблюдается тонкая слоистость с толщиной слоев около 1 см, отличимая по обилию глауконита.

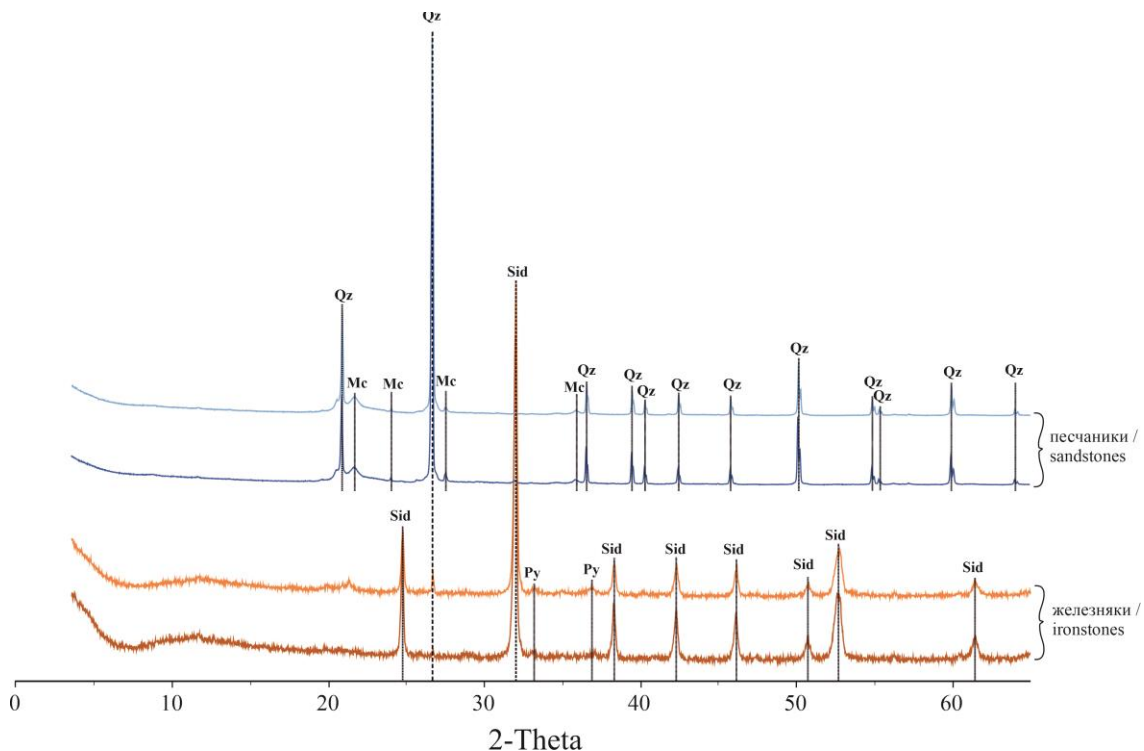
Аутигенные минералы в железняках представлены сидеритом, гетитом, пиритом, глауконитом, апатитом, фосфатами РЗЭ (аутигенный монацит), вурцитом и баритом. На рентгеновских дифрактограммах (рис. 3) ли-

тотипов изучаемого горизонта аятской свиты проявляются базальные отражения сидерита (1,5 Å, 3,6 Å), кварца (3,3 Å), микроклина (2,1 Å, 3,2 Å) и пирита (2,7 Å). По валовому минеральному составу доля сидерита, пирита и алюмосиликатных минералов составляет около 90, 2 и 8 %, соответственно. Основными аллотигенными минералами являются кварц, КПШ, циркон и рутил.



**Рис. 2.** Снимки ооидовых железняков в проходящем свете (без анализатора): А) ооидовые структуры; Б) включения в кортексе; В) органогенная структура; Г) сидеритовый цемент (скрещенные николи); Д) разрушенный ооид, залеченный рудным материалом

**Fig. 2.** Images of ooid ironstone in transmitted light (without an analyzer): A) ooid structures; B) inclusions in the cortex; C) biogenic structure; D) siderite cement (crossed nicols); E) destroyed ooid, healed with ore material



**Рис. 3.** Валовые рентгеновские дифрактограммы глауконит-кварцевых песчаников и ооидовых железняков: Qz – кварц, Sd – сидерит, Mc – микроклин, Py – пирит

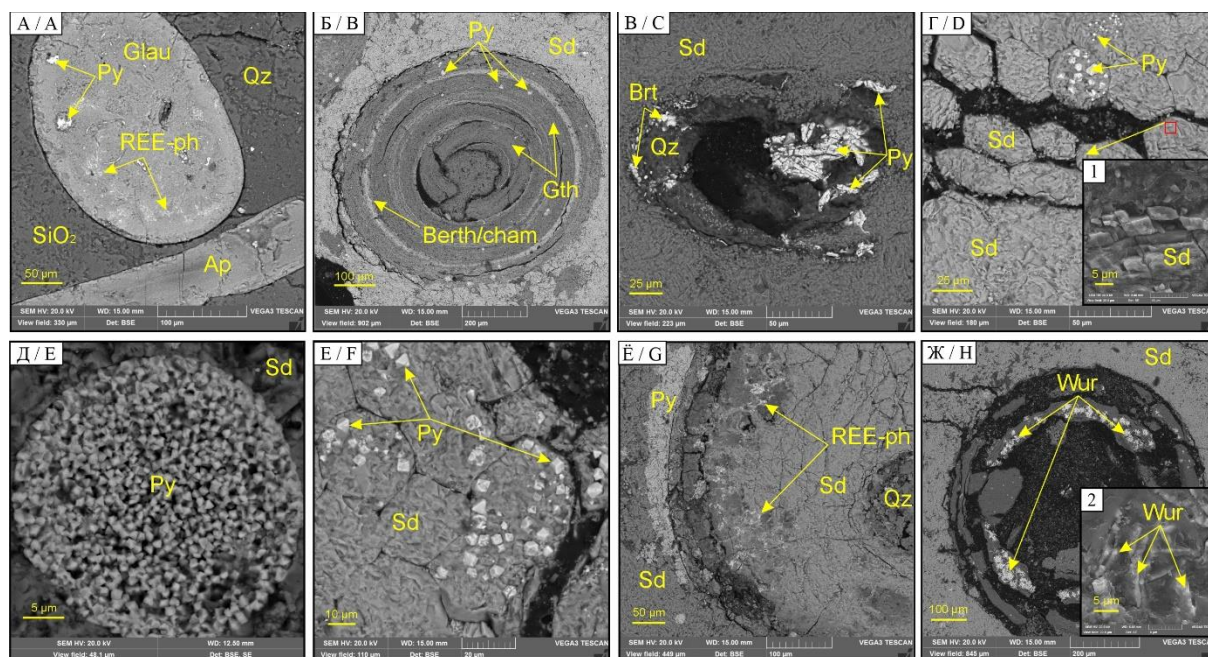
**Fig. 3.** XRD patterns of the glauconite-quartz sandstone and the ooidal ironstone: Qz – quartz, Sd – siderite, Mc – microcline, Py – pyrite

Пирит как важный индикатор физико-химических условий диагенеза осадков встречается преимущественно в цементе, реже внутри ооидов в виде микровключений, заполняя отдельные концентрические кольцевые зоны кортекса (рис. 4). Пирит встречается в виде нормальных фрамбоидов (рис. 4, Д), фрамбоидов «обрастания», или так называемых «подсолнухов», («sunflower») и реже в виде макрофрамбоидов. Кроме того, отмечаются идиоморфные кристаллы преимущественно октаэдрического габитуса размером до 5 мкм (рис. 4, Г, Е).

Зерна глауконита в основном имеют глобулярную, реже лопастную форму с размерами 0,2...0,5 мм.

Окраска зерен варьируется от зеленого до синевато-зеленого цвета. Поверхность зерен гладкая, но при этом отмечаются микротрещины, в которых часто фиксируются микровключения пирита и фосфата редкоземельных элементов (рис. 4, А).

Фосфаты РЗЭ, представленные аутигенным монацитом, встречаются относительно часто в виде микровключений ксеноморфных инъексоподобных форм в ассоциации с сидеритовым цементом, железистыми ооидами и глауконитовыми зёрнами (рис. 4, А, Ё). Размеры микровключений фосфата РЗЭ не превышают 0,05 мм.



**Рис. 4.** СЭМ-изображения *in situ* минералов железняков и песчаников аятской свиты: А) зерна глауконита, апатита и кварца в кремнистом цементе; Б) ооид с контрастной ритмично-зональной внутренней структурой; В) барит в виде самостоятельных агрегатов; Г) органогенные структуры сидерита: 1 – микроразности сидерита; Д) нормальные фрамбоиды пирита; Е) идиоморфные кристаллы пирита; Ё) инъексоподобные микровключения фосфат редкоземельных элементов; Ж) розетковидные пластинчатые агрегаты вюрцитита: 2 – тонкопластинчатые микроразности вюрцитита. Qz – кварц, Glau – глауконит, Ap – апатит, Sd – сидерит, Py – пирит, Gth – гётит, Berth/Cham – бертьерин/шамозит, Wur – вюрцитит, Brt – барит, REE-ph – фосфат РЗЭ

**Fig. 4.** SEM images of *in situ* minerals of ironstones and sandstones of the Ayat Formation: A) grains of glauconite, apatite and quartz in siliceous cement; B) ooid image; C) barite in the form of independent aggregates; D) organogenic structures of siderite: 1 – siderite microcrystals; E) normal framboids of pyrite; F) euhedral pyrite crystals G) injectable microinclusions of phosphate of rare earth elements; H) rosette-like lamellar aggregates of wurtzite: 2 – thin-lamellar wurtzite microcrystals. Qz – quartz, Glau – glauconite, Ap – apatite, Sd – siderite, Py – pyrite, Gth – goethite, Berth/Cham – berthierine/chamosite, Brt – barite, Wur – wurtzite, REE-ph – rare earth phosphate

Вюрцитит и барит создают собственные агрегаты среди ооидов и сидеритового цемента. Вюрцитит образует розетковидные пластинчатые агрегаты (рис. 4, Ж) преимущественно среди бертьериновых концентров в кортексе ооидов, также встречаются единичные агрегаты в виде сфероидов среди сидеритового цемента. Барит встречается в виде ксеноморфных зерен, как среди цементирующего материала, так и внутри ооидов, независимо от минеральной фазы кортекса.

Апатит отмечается среди тонких слоев между глауконит-кварцевыми песчаниками и железняками

внутри каждого литотипа. Среди песчаников апатит встречается в виде вытянутых призматических зерен размерами до 350 мкм в длину (рис. 4, А). Для железняков характерны ксеноморфные агрегаты апатита преимущественно среди ооидов карбонатного состава. По частоте встречаемости апатит преобладает в цементированных глауконит-кварцевых песчаниках.

Помимо аутигенных компонентов наблюдаются детритовые включения циркона, ильменита, рутила и псевдорутила среди сидеритового цемента железняков.

## Геохимия

Глауконит-кварцевые песчаники характеризуются высоким содержанием  $\text{SiO}_2$  (80,8...83,0 %) и низким содержанием  $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{total})}$  (1,9...2,8 %) относительно железняков. В валовом составе железняков на долю  $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{total})}$  приходится 60,2...62,6 %. Содержания  $\text{SiO}_2$  (5,7...14,0 %),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (2,9...5,9 %) и  $\text{P}_2\text{O}_5$  (0,5...1,8 %) в железняках обусловлены наличием бергтерина/шамозита и фосфата РЗЭ (аутигенный монацит). Содержание  $\text{TiO}_2$  (0,1...0,2 %) объясняется наличием аллотигенного рутила и ильменита.

Суммарное содержание легких, средних и тяжелых РЗЭ (ЛРЗЭ, СРЗЭ и ТРЗЭ, соответственно) в аятских железняках варьируется в следующих пределах: ЛРЗЭ (La, Ce, Pr, Nd) от 51,1 до 85,3 ppm; СРЗЭ (Sm, Eu, Gd)

от 6,9 до 14,1 ppm; ТРЗЭ (Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) от 6,9 до 17,1 ppm. Распределение РЗЭ (рис. 5, А) в целом показывает общий дефицит легких РЗЭ, тогда как содержание средних и тяжелых РЗЭ, а также Y находится на уровне средних содержаний в постархейском австралийском сланце (РААС). Суммарное содержание РЗЭ аятских железняков варьирует в пределах 54,6...115,9 ppm, в среднем составляет 83,1 ppm.

Аятские железняки характеризуются высоким содержанием (рис. 5, Б) Co (99...219,3 ppm), Ni (106,3...208,3 ppm), Mo (4,8...10,2 ppm), U (4,2...14,0 ppm) и низким содержанием Cu (6,6...12,5 ppm), Sr (53,8...97,0 ppm), Zr (10,7...25,7 ppm), Ba (87,7...597,1 ppm), Hf (0,3...0,8 ppm), W (0,3...1,2 ppm), Th (1,9...2,3 ppm) по отношению к РААС.

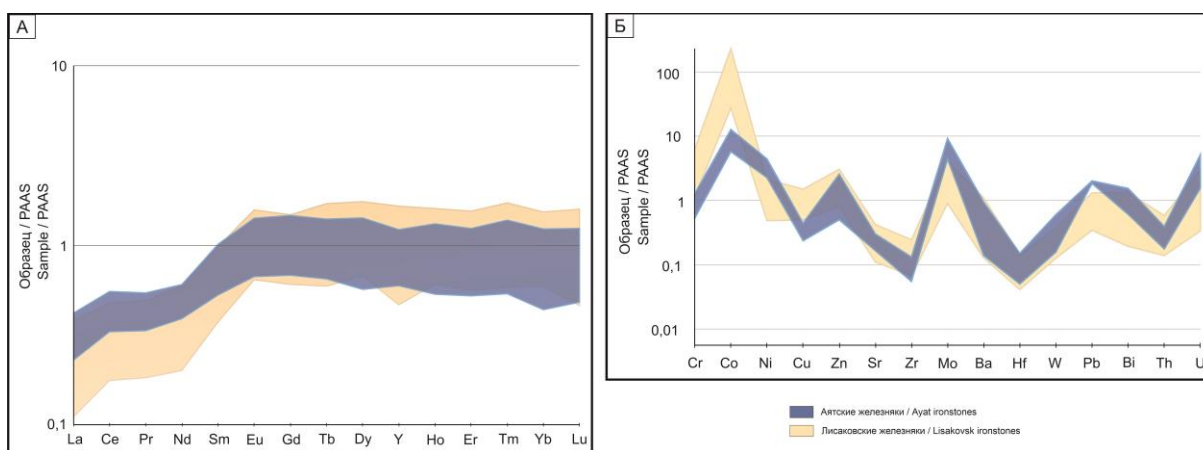


Рис. 5. Сравнительный анализ редкоземельных элементов (А) и микроэлементов (Б) отложений железняков аятской свиты и Лисаковского месторождения. Спайдер-диаграммы построены на основе нормирования значений на стандарт РААС (постархейский австралийский глинистый сланец) [23]

Fig. 5. Compared analysis of rare earth elements (A) and trace elements (B) for ironstones of Ayat Formation and Lisakovsk deposit. Spider-diagrams were constructed based on the normalization of values to PAAS-standard (Post-Archean Australian shale) [23]

## Обсуждение

### Физико-химические условия минералообразования

Результаты петрографических, минералогических и геохимических исследований показывают несколько признаков, свидетельствующих о смене условий осадкообразования в изучаемой последовательности аятской свиты. Во-первых, отличительный минеральный состав цемента между литотипами является доказательством изменения условий диагенеза. Во-вторых, взаимоотношения аутигенных минералов доказывают стадийность процессов минералообразования при формировании железняков аятской свиты.

Наличие глауконита и аутигенного пирита является важным индикатором минералообразования в прибрежно-морских обстановках в условиях от субкислородной до анаэробной среды [9, 24–27]. Размерность и морфология фрамбоидов пирита указывают на условия поровой среды ниже границы вода–осадок с дефицитом кислорода [28–30]. При этом наличие пирита и вюрцита указывает на деятельность сульфат-редуцирующих бактерий в сульфидной восстановительной среде [31, 32]. Формирование обильного

количества фрамбоидов пирита и наличие макрофрамбоидов свидетельствуют о продолжительной и стабильной среде, где граница хемоклина совпадает с границей вода–осадок [33]. Формирование сидерита связано с истощенной кислородом средой [34, 35]. Обильное количество сидеритовых ооидов напрямую указывает на метановые условия диагенеза [36]. Наличие в сидеритовом цементе микровключений таких минералов, как барит, вюрцит и фосфат РЗЭ (аутигенный монацит) (рис. 4, В, Ё, Ж), позволяет предположить сингенетическое концентрирование Fe, Ba, Zn и РЗЭ. Наличие глауконита, вероятно, свидетельствует о разложении органического субстрата, который служил источником энергии для роста глауконитовых гранул. Микровключения пирита и фосфат РЗЭ, образованные по микротрещинам (рис. 4, А), возможно, указывают на химическую диффузию между осадком и глауконитовым зерном [10, 37]. Присутствие микропрожилков пирита, залечивающих разрушенные ооиды и трещинные образования, доказывает постседиментационное минералообразование как следствие прогрессирующего диагенеза или локального эпигенеза.

Потенциальные источники вещества

В пределах территории Тургайского прогиба и по его периферийной части широко развиты средне-позднепалеозойские интрузивные комплексы базитового состава. Многие предшественники заключали, что потенциальными источниками железа для морских месторождений прогиба служили коры выветривания, преимущественно из горных массивов Южного Урала [20, 38].

Валовый химический состав указывает на различные условия и режимы осадконакопления между песчаниками и железняками аятской свиты. По минеральному составу аятские железняки состоят преимущественно из аутигенных минералов, за исключением небольшой доли аллотигенных компонентов, например, кварца, который часто выступает в роле ядра для большинства ооидов. Гётит-сидерит-бертьериновый кортекс ооидов и микровключения вюрцита, барита и пирита внутри этого кортекса указывают на единый раствор для формирования минералов. Подобные минеральные ассоциации характерны для ооидовых железняков Бакчарского месторождения, являющегося эталонным объектом гигантского Западно-Сибирского железорудного бассейна [8, 9, 14]. Бассейн приурочен к Западно-Сибирской плите, которая в юго-западной части примыкает к Тургайскому прогибу.

Характер поведения микроэлементов и РЗЭ в железняках аятской свиты отчасти коррелирует с Лисаковским месторождением континентальных ооидовых железных руд (рис. 5) [39]. Среднее суммарное содержание РЗЭ в железняках Лисаковского месторождения составляет 82,2 ppm [39], что соизмеримо с аятскими железняками (среднее значение РЗЭ – 83,1 ppm). Однако низкое содержание Cr, Co, Cu, повышенное содержание Ni, Mo, Pb и относительно меньший дефицит ЛРЗЭ отличают аятские морские железняки от лисаковских [39]. Поскольку формирование рудных залежей Лисаковского месторождения связано с механическим переносом ранее сформированных железняков в речные и дельтовые обстановки [39], геохимические различия с железняками аятской свиты можно объяснить растворением минералов исходного субстрата при их мобилизации в силу отличительных физико-химических условий среды. Генетические диаграммы  $(Ce/Ce^*)/Nd$  и  $(Ce/Ce^*)/(Y_{sn}/Ho_{sn})$  указывают на гидрогенное происхождение аятских железняков, как и лисаковских. Общие особенности сепарации РЗЭ и других редких металлов в морских железняках аятской свиты и континентальных железняках Лисаковского месторождения (рис. 6, А, Б) являются свидетельством единого механизма их концентрирования, включая потенциальные источники.

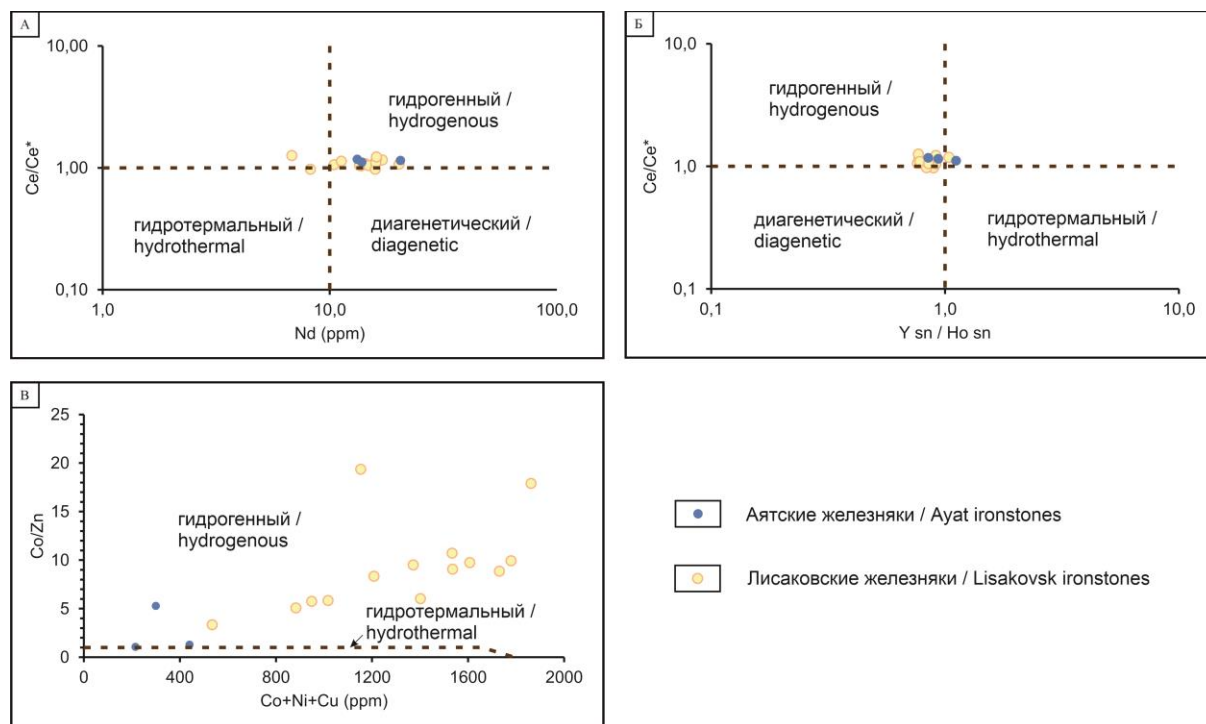


Рис. 6. Генетические диаграммы: А) зависимость между  $Ce/Ce^*$  и Nd [40]; Б) зависимость между  $Ce/Ce^*$  и  $Y_{sn}/Ho_{sn}$  [40]; В) зависимость между  $Co/Zn$  и  $(Co+Ni+Cu)$  [41, 42]

Fig. 6. Genetic diagrams: A) cross-plot of  $Ce/Ce^*$  and Nd [40]; B) cross-plot of  $Ce/Ce^*$  and  $Y_{sn}/Ho_{sn}$  [40]; В) cross-plot of  $Co/Zn$  and  $(Co+Ni+Cu)$  [41, 42]

С другой стороны, зависимость между  $Co/Zn$  и  $(Co+Ni+Cu)$  показывает, что аятские железняки тяготеют к гидротермальному тренду, но при этом остаются в пределах гидрогенного поля (рис. 6, В). Схо-

жесть геохимических особенностей между аятскими и лисаковскими железняками дает возможность судить об однотипных диагенетических режимах формирования основной части железистых ооидов.

## Вывод

Условия формирования морских железняков аятской свиты характеризуются неоднократной сменой физико-химических режимов диагенеза осадков морского дна. Основными *in situ* формами в железняках являются бертьерин-сидеритовые ооиды, пелоиды, микроооиды и преимущественно карбонатный цемент. Образование пирита и вюрцита свидетельствует о деятельности сульфатредуцирующих бактерий при дефиците кислорода на границе вода/осадок. Микровключения барита, вюрцита и фосфата РЗЭ (аутигенный монацит) в сиде-

ритовом цементе указывают на общий металлонесущий раствор для Fe, Ba, Zn и РЗЭ. Зависимость между Co/Zn и (Co+Ni+Cu) свидетельствует о гидрогенном концентрировании железистых форм, при этом отмечается тренд к гидротермальной области. Характер поведения редкоземельных элементов и микроэлементов аятских морских и лисаковских континентальных ооидовых железняков позволяет заключить о единых механизмах концентрирования металлов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-17-00019).*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Van Houten F.B., Bhattacharyya D.P. Phanerozoic oolitic ironstones – geologic record and facies model // *Annual Review of Earth and Planetary Sciences.* – 1982. – V. 10. – № 1. – P. 441–457.
2. Kimberley M.M. Origin of oolitic iron formations // *SEPM Journal of Sedimentary Research.* – 1979. – V. 49. – P. 111–131.
3. Kimberley M.M. Exhalative origins of iron formations // *Ore Geology Reviews.* – 1979. – V. 5 (1–2) – P. 13–145
4. Kimberley M.M. Debate about ironstone: has solute supply been surficial weathering, hydrothermal convection, or exhalation of deep fluids? // *Terra Nova.* – 1994. – V. 6. – № 2. – P. 116–132.
5. Young T.P. Phanerozoic ironstones: an introduction and review // *Geological Society, London, Special Publications.* – 1989. – V. 46. – № 1. – P. 9–25.
6. The geologic history of seawater oxygen isotopes from marine iron oxides / N. Galili, A. Shemesh, R. Yam, I. Brailovsky, M. Sela-Adler, E.M. Schuster, C. Collom, A. Bekker, N. Planavsky, F.A. Macdonald, A. Pr at, M. Rudmin, W. Trela, U. Sturesson, J.M. Heikoop., M. Aurell, J. Ramajo, I. Halevy // *Science.* – 2019. – V. 365. – P. 469–473.
7. Jiang C.Z., Halevy I., Tosca N.J. Kinetic isotope effect in siderite growth: Implications for the origin of banded iron formation siderite // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* – 2022. V. 322. – P. 260–273.
8. Ferrimagnetic iron sulfide formation and methane venting across the Paleocene-Eocene thermal maximum in shallow marine sediments, Ancient West Siberian Sea / M. Rudmin, A. Roberts, C-S. Horng, A. Mazurov, O. Savinova, A. Ruban, R. Kashapov, M. Veklich // *Geochemistry, Geophysics, Geosystems.* – 2018. – V. 19. – P. 1–22.
9. Ooidal ironstones in the Meso-Cenozoic sequences in western Siberia: assessment of formation processes and relationship with regional and global earth processes / M. Rudmin, S. Banerjee, A. Abdullayev, A. Ruban, E. Filimonenko, E. Lyapina, R. Kashapov, A. Mazurov // *Journal of Palaeogeography.* – 2020. – V. 9. – № 1. – P. 1–21.
10. Rudmin M., Banerjee S., Mazurov A. Compositional variation of glauconites in Upper Cretaceous-Paleogene sedimentary iron-ore deposits in South-eastern Western Siberia // *Sedimentary Geology.* – 2017. – V. 355. – P. 20–30.
11. Западно-Сибирский железорудный бассейн / Н.Х. Белоус, И.В. Николаева, Ю.П. Казанский, А.П. Бердников, В.М. Клярковский. – Новосибирск: Сибирское отделение Академии наук СССР, 1964. – 448 с.
12. 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.
13. Modern iron ooids of hydrothermal origin as a proxy for ancient deposits / M. di Bella, G. Sabatino, S. Quartieri, A. Ferretti, B. Cavalazzi, R. Barbieri, F. Foucher, F. Messori., F. Italiano // *Scientific Reports.* – 2019. – V. 9. – № 1. – P. 1–10.
14. 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.
15. Павлов Д.И. Связь осадочных месторождений железа и марганца с нефтегазосносными бассейнами. Геология рудных месторождений. – 1989. – Т. 2. – С. 80–91.
16. Сопряженность рудо- и нефтеобразующих систем в осадочных бассейнах и прогноз рудных месторождений / Д.И. Павлов, ритовом цементе указывают на общий металлонесущий раствор для Fe, Ba, Zn и РЗЭ. Зависимость между Co/Zn и (Co+Ni+Cu) свидетельствует о гидрогенном концентрировании железистых форм, при этом отмечается тренд к гидротермальной области. Характер поведения редкоземельных элементов и микроэлементов аятских морских и лисаковских континентальных ооидовых железняков позволяет заключить о единых механизмах концентрирования металлов.
17. Геология юго-западной части Тургайского прогиба / Е.П. Бойцова, Е.А. Мазина, Б.М. Михайлов, Н.К. Овечкин // Труды всесоюзного научно-исследовательского геологического института ВСЕГЕИ министерства геологии и охраны недр. – М.: Госгеолтехиздат, 1955. – Т. 5. – 152 с.
18. Найдин Д.П. Разрез верхнего мела Кушмурун, Торгайский пролив // *Вестник Московского университета. Серия 4: Геология.* – 2006. – Т. 4. – С. 3–9.
19. Iakovleva A.I., Brinkhuis H., Cavagnetto C. Late Palaeocene–Early Eocene dinoflagellate cysts from the Turgay Strait, Kazakhstan; correlations across ancient seaways // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology.* – 2001. – V. 172. – P. 243–268.
20. Формозова Л.Н. Железные руды Северного Приаралья // Труды ГИН АН СССР. Геологическая серия. – 1959. – Т. 20. – 444 с.
21. Кротов Б.П. Генезис Аятского месторождения // Оолитовые бурые железняки Кустанайской области и пути их использования. – М.: АН СССР, 1956. – С. 88–124.
22. Геология СССР. Т. 34. Тургайский прогиб. Ч. 2. Полезные ископаемые / под ред. Г.М. Тетерева. – М.: Недра, 1975. – 304 с.
23. Taylor S.R., McLennan S.M. The continental crust: its composition and evolution. An examination of the geochemical record preserved in sedimentary rocks. – Oxford: Blackwell, 1985. – 312 с.
24. Николаева И.В. Минералы группы глауконита в осадочных формациях. – Новосибирск: Наука, 1977. – 284 с.
25. Banerjee S., Bansal U., Vilas Thorat A. A review on palaeogeographic implications and temporal variation in glaucony composition // *Journal of Palaeogeography.* – 2016. – V. 5. – № 1. – С. 43–71.
26. Impact of green clay authigenesis on element sequestration in marine settings / A. Baldermann, S. Banerjee, G. Czuppon, M. Dietzel, J. Farkaš, S. L ohr, U. Moser, E. Scheibhofer, N. Wright, Th. Zack // *Nature Communications.* – 2022. – V. 13. – № 1. – P. 1–11.
27. Amorosi A. The occurrence of glaucony in the stratigraphic record: Distribution patterns and sequence-stratigraphic significance // *Rendiconti Online Societa Geologica Italiana.* – 2012. – V. 20. – P. 1–6.
28. Berner R.A. Sedimentary pyrite formation: an update // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* – 1984. – V. 48. – P. 605–615.
29. Merinero R., C ardenes V. Theoretical growth of framboidal and sunflower pyrite using the R-package frambgrowth // *Mineralogy and Petrology.* – 2018. – V. 112. – P. 577–589.
30. Wilkin R.T., Barnes H.L., Brantley S.L. The size distribution of framboidal pyrite in modern sediments: An indicator of redox conditions // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* – 1996. – V. 60. – P. 3897–3912.
31. Morse J.W., Luther G.W. Chemical influence on trace metal-sulphide interactions in anoxic sediments // *Geochimica et Cosmochimica Acta* – 1999. – V. 63. – P. 3373–3378.
32. Authigenic iron oxide proxies for marine zinc over geological time and implications for eukaryotic metallome evolution / L.J. Robbins, S.V. Lalonde, M.A. Saito, N.J. Planavsky, A.M. Mloszewski, E. Pecoits, C. Scott, C.L. Dupont, A. Kappler, K.O. Konhauser // *Geobiology.* – 2013. – V. 11. – P. 295–306.



33. Redox conditions and authigenic mineralization related to cold seeps in central Guaymas Basin, Gulf of California / F. Núñez-Useche, C. Canet, V. Liebetrau, T.P. Puig, A.C. Ponciano, P. Alfonso, C. Berndt, C. Hensen, C. Mortera-Gutierrez, A.A. Rodríguez-Díaz // *Marine and Petroleum Geology*. – 2018. – V. 95. – P. 1–15.
34. Холодов В.Н. Геохимия осадочного процесса. Труды Геологического института. – М.: ГЕОС, 2006. – Вып. 574. – 608 с.
35. The biogeochemistry of ferruginous lakes and past ferruginous oceans / E.D. Swanner, N. Lambrecht, C. Wittkop, C. Harding, S. Katsev, J. Torgeson, S.W. Poulton // *Earth-Science Reviews*. – 2020. – V. 211. – 103430.
36. Berner R.A. A new geochemical classification of sedimentary environments // *Journal of Sedimentary Petrology*. – 1981. – V. 51. – № 2. – P. 359–365.
37. The rate and mechanism of deep-sea glauconite formation at the Ivory Coast-Ghana Marginal Ridge / A. Baldermann, L.N.L.N. Warr, G.H.G.H. Grathoff, M. Dietzel // *Clays and Clay Minerals*. – 2013. – V. 61 (3). – P. 258–276.
38. Golubovskaya E.V. Geochemistry of oolitic iron ores of different facies in the northern Aral region // *Lithology and Mineral Resources*. – 2005. – № 2 (40). – P. 187–190.
39. Origin of Oligocene channel ironstones of Lisakovsk deposit (Turgay depression, northern Kazakhstan) / M. Rudmin, N. Kalinina, S. Banerjee, I. Reva, E. Kondrashova, A. Kanaki, Y. Trubin, A. Baldermann, A. Mazurov // *Ore Geology Reviews*. – 2021. – V. 138. – P. 104–391.
40. Discriminating between different genetic types of marine ferromanganese crusts and nodules based on rare earth elements and yttrium / M. Bau, K. Schmidt, A. Koschinsky, J. Hein, T. Kuhn, A. Usui // *Chemical Geology*. – 2014. – V. 381. – P. 1–9.
41. 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. – P. 1265–1274.
42. Toth J.R. Deposition of submarine crusts rich in manganese and iron // *Geological Society of America Bulletin*. – 1980. – V. 91. – P. 44–54.

Поступила 15.04.2022 г.

#### Информация об авторах

**Максимов П.Н.**, аспирант Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

**Рудмин М.А.**, кандидат геолого-минералогических наук, доцент отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

UDC 553.08:553.21:553.25:553.31

## MINERALOGICAL AND GEOCHEMICAL FEATURES OF UPPER CRETACEOUS MARINE IRONSTONES OF THE AYAT FORMATION (TURGAY DEPRESSION)

Prokopy N. Maximov<sup>1</sup>,  
pnm1@tpu.ru, yakutprosh@gmail.com

Maxim A. Rudmin<sup>1</sup>,  
rudminma@tpu.ru

<sup>1</sup> National Research Tomsk Polytechnic University,  
30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russia.

**The relevance.** The formation of ooidal ironstones has been the subject of many scientific discussions for a long time.

**The purpose** of this work is to study the mineralogical and geochemical features of ooidal ironstone to access the sedimentation and geochemical conditions of their formations.

**The methods:** petrographic analysis, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, X-ray fluorescence analysis, mass spectrometry with inductively coupled plasma.

The paper introduces the mineralogical and geochemical characteristic of the Ayat Formation indicating their diagenetic origin in a coastal marine environment. The presence of various authigenic minerals, such as glauconite, apatite, pyrite, wurtzite, barite, siderite, indicates the fluctuations of the geochemical conditions during the diagenesis of marine sediments. The formation of pyrite and wurtzite was controlled by oxygen-depleted conditions with the bacterial sulfate reduction at the water-sediment interface. The association of goethite, siderite, berthierine, wurtzite, pyrite and barite among iron-rich ooids indicates a single process of their input. According to mass spectrometry, the average total content of rare earth elements was 83,1 ppm, while there is a general deficit of La, Ce, Pr, Nd. The behavior of rare earth elements and microelements has similar features for marine ironstones of Ayat Formation and channel ironstones of Lisakovsk deposit. This indicates the same diagenetic process of ironstone formation, while the enclosing sediments have distinctive facies conditions.

### Key words:

Ooidal ironstone, diagenesis, mineralogy, geochemistry, Ayat Formation, Turgay depression.

The study was funded by the Russian Science Foundation (21-17-00019 «Biogeochemical cycles, metal sources and evolution of Cretaceous-Paleogene marine ironstone deposits»).

### REFERENCES

- Van Houten F.B. Bhattacharyya D.P. Phanerozoic Oolitic Ironstones – Geologic Record and Facies Model. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 1982, vol. 10, no. 1, pp. 441–457.
- Kimberley M.M. Origin of oolitic iron formations. *SEPM Journal of Sedimentary Research*, 1979, vol. 49, pp. 111–131.
- Kimberley M.M. Exhalative origins of iron formations. *Ore Geology Reviews*, 1989, vol. 5, pp. 13–145.
- Kimberley M.M. Debate about ironstone: has solute supply been surficial weathering, hydrothermal convection, or exhalation of deep fluids? *Terra Nova*, 1994, vol. 6, no. 2, pp. 116–132.
- Young T.P. Phanerozoic ironstones: an introduction and review. *Geological Society, London, Special Publications*, 1989, vol. 46, no. 1, pp. 9–25.
- Galili N., Shemesh A., Yam R., Brailovsky I., Sela-Adler M., Schuster E.M., Collom C., Bekker A., Planavsky N., Macdonald F.A., Pr at A., Rudmin M., Trela W., Stuesson U., Heikoop J.M., Aurell M., Ramajo J., Halevy I. The geologic history of seawater oxygen isotopes from marine iron oxides. *Science*, 2019, vol. 365, pp. 469–473
- Jiang C.Z., Halevy I., Tosca N.J. Kinetic isotope effect in siderite growth: Implications for the origin of banded iron formation siderite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2022, vol. 322, pp. 260–273.
- Rudmin M., Roberts A., Horg C-S., Mazurov A., Savinova O., Ruban A., Kashapov R., Veklich M. Ferrimagnetic iron sulfide formation and methane venting across the Paleocene-Eocene thermal maximum in shallow marine sediments, Ancient West Siberian Sea. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2018, vol. 19, pp. 1–22.
- Rudmin M., Banerjee S., Abdullayev A., Ruban A., Filimonenko E., Lyapina E., Kashapov R., Mazurov A. Ooidal ironstones in the Mesozoic sequences in western Siberia: assessment of formation processes and relationship with regional and global earth processes. *Journal of Palaeogeography*, 2020, vol. 9, no. 1, pp. 1–21.
- Rudmin M., Banerjee S., Mazurov A. Compositional variation of glauconites in Upper Cretaceous-Paleogene sedimentary iron-ore deposits in South-eastern Western Siberia. *Sedimentary Geology*, 2017, vol. 355, pp. 20–30.
- Belous N.C., Nikolaeva I.V., Kazansky Y.P., Berdnikov A.P., Klyarovskiy V.M., Kuznetsov V.P., Babin A.A. *Zapadno-Sibirskiy zhelezorudny basseyin* [The Western-siberian Iron Ore Basin]. Novosibirsk, Siberian Branch of the Academy of Sciences of the USSR, 1964. 448 p.
- Baioumy H., Omran M., Fabritius T. Mineralogy, geochemistry and the origin of high-phosphorus oolitic iron ores of Aswan, Egypt. *Ore Geology Reviews*, 2017, vol. 80, pp. 185–199.
- Di Bella M., Sabatino G., Quartieri S., Ferretti A., Cavalazzi B., Barbieri R., Foucher F., Messori F., Italiano F. Modern iron ooids of hydrothermal origin as a proxy for ancient deposits. *Scientific Reports*, 2019, vol. 9, no. 1, pp. 1–10.
- 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, vol. 100, pp. 309–325.
- Pavlov D.I. Svyaz osadochnykh mestorozhdeniy zheleza i margantsa s neftegazonosnymi basseynami [Communication of sedimentary deposits of iron and manganese with oil and gas basins]. *Geology of ore deposits*, 1989, vol. 2, pp. 80–91.
- Pavlov D.I., Gorzhevsky D.I., Goleva G.A., Kalinko M.K., Kartsev A.A., Lipaeva A.V. Sopryazhennost rudo- i nefteobrazuyushchikh sistem v osadochnykh basseynakh i prognoz rudnykh mestorozhdeniy [The conjugation of ore and oil-forming systems in sedimentary basins and the forecast of ore deposits]. *Geology of ore deposits*, 1991, vol. 5, pp. 39–45.
- Boitsova E.P., Mazina E.A., Mikhailov B.M., Ovechkin N.K. Geologiya yugo-zapadnoy chasti Turgayskogo progiba [Geology of the south-western part of the Turgay depression]. *Trudy vsesoyuznogo nauchno-issledovatel'skogo geologicheskogo instituta VSEGEI ministerstva geologii i okhrany nedr* [Proceedings of the

- All-Union Scientific Research Geological Institute VSEGEI of the Ministry of Geology and Mineral Protection]. Moscow, Gosgeoltekhizdat Publ., 1955. Vol. 5, pp. 152.
18. Naidin D.P. Razrez verkhnego mela Kushmurun, Torgayskiy proliv [Upper Cretaceous section of Kushmurun, Torgai Strait]. *Vestnik Moskovskogo universiteta. Seriya 4 Geologiya*, 2006, vol. 4, pp. 3–9.
  19. Iakovleva A.I., Brinkhuis H., Cavagnetto C. Late Palaeocene–Early Eocene dinoflagellate cysts from the Turgay Strait, Kazakhstan; correlations across ancient seaways. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2001, vol. 172, pp. 243–268.
  20. Formozova L.N. *Zheleznyye rudy Severnogo priaralya* [Iron ores in the Northern Aral Region]. Moscow, USSR Academy Science Publ., 1959. Vol. 20, 444 p.
  21. Krotov B.P. Genezis Ayatskogo mestorozhdeniya [Genesis of the Ayat deposit]. *Oolitovye burye zheleznyaki Kustanayskoy oblasti i puti ikh ispolzovaniya* [Oolitic brown ironstones of the Kustanai region and ways of their use]. Moscow, AN SSSR Publ., 1956. pp. 88–124.
  22. *Geologiya SSSR. T. 34. Turgayskiy progib. Ch. 2. Poleznye iskopaemye* [Geology of the USSR. Vol. 34. Turgai depression. P. 2. Minerals]. Ed. by G.M. Teterev. Moscow, Nedra Publ., 1975. 304 p.
  23. Taylor S.R., McLennan S.M. *The continental crust: its composition and evolution. An examination of the geochemical record preserved in sedimentary rocks*. Oxford, Blackwell, 1985. 312 p.
  24. Nikolaeva I.V. *Mineraly gruppy glaukonita v osadochnykh formatsiyakh* [Minerals of the glauconite group in sedimentary formations]. Novosibirsk, Nauka Publ., 1977. 284 p.
  25. Banerjee S., Bansal U., Vilas Thorat A. A review on palaeogeographic implications and temporal variation in glaucony composition. *Journal of Palaeogeography*, 2016, vol. 5, no. 1, pp. 43–71.
  26. Baldermann A., Banerjee S., Czuppon G., Dietzel M., Farkaš J., Löhr S., Moser U., Scheibhofer E., Wright N., Zack Th. Impact of green clay authigenesis on element sequestration in marine settings. *Nature Communications*, 2022, vol. 13, no. 1, pp. 1–11.
  27. Amorosi A. The occurrence of glaucony in the stratigraphic record: Distribution patterns and sequence-stratigraphic significance. *Rendiconti Online Societa Geologica Italiana*, 2012, vol. 20, pp. 1–6.
  28. Berner R.A. Sedimentary pyrite formation: an update. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1984, vol. 48, pp. 605–615.
  29. Merinero R., Cárdenes V. Theoretical growth of framboidal and sunflower pyrite using the R-package frambgrowth. *Mineralogy and Petrology*, 2018, vol. 112 pp. 577–589.
  30. Wilkin R.T., Barnes H.L., Brantley S.L. The size distribution of framboidal pyrite in modern sediments: An indicator of redox conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, vol. 60, pp. 3897–3912.
  31. Morse J.W., Luther G.W. Chemical influence on trace metal-sulphide interactions in anoxic sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, vol. 63, pp. 3373–3378.
  32. Robbins L.J., Lalonde S.V., Saito M.A., Planavsky N.J., Mloszewska A.M., Pecoits E., Scott C., Dupont C.L., Kappler A., Konhauser K.O. Authigenic iron oxide proxies for marine zinc over geological time and implications for eukaryotic metallome evolution. *Geobiology*, 2013, vol. 11, pp. 295–306.
  33. Núñez-Useche F., Canet C., Liebetrau V., Puig T.P., Ponciano A.C., Alfonso P., Berndt C., Hensen C., Mortera-Gutierrez C., Rodríguez-Díaz A.A. Redox conditions and authigenic mineralization related to cold seeps in central Guaymas Basin, Gulf of California. *Marine and Petroleum Geology*, 2018, vol. 95, pp. 1–15.
  34. Kholodov V.N. *Geokhimiya osadochnogo protsessa* [Geochemistry of the sedimentary process]. *Trudy Geologicheskogo instituta* [Proceedings of the Geological Institute]. Moscow, GEOS Publ., 2006. Iss. 574, 608 p.
  35. Swanner E.D., Lambrecht N., Wittkop C., Harding C., Katsev S., Torgeson J., Poulton S.W. The biogeochemistry of ferruginous lakes and past ferruginous oceans. *Earth-Science Reviews*, 2020, vol. 211, 103430.
  36. Berner R.A. A new geochemical classification of sedimentary environments. *J. Sediment*, 1981, vol. 51, pp. 359–365.
  37. Baldermann A., Warr L.N.L.N., Grathoff G.H.G.H., Dietzel M. The rate and mechanism of deep-sea glauconite formation at the Ivory Coast-Ghana Marginal Ridge. *Clays and Clay Minerals*, 2013, vol. 61 (3), pp. 258–276.
  38. Golubovskaya E.V. Geochemistry of oolitic iron ores of different facies in the northern Aral region. *Lithology and Mineral Resources*, 2005, no. 2 (40), pp. 187–190.
  39. 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, vol. 138, pp. 104–391.
  40. Bau M., Schmidt K., Koschinsky A., Hein J., Kuhn T., Usui A. Discriminating between different genetic types of marine ferromanganese crusts and nodules based on rare earth elements and yttrium. *Chemical Geology*, 2014, vol. 381, pp. 1–9.
  41. Choi J.H., Hariya Y. Geochemistry and depositional environment of Mn oxide deposits in the Tokoro Belt, northeastern Hokkaido, Japan. *Economic Geology*, 1992, vol. 87, pp. 1265–1274.
  42. Toth J.R. Deposition of submarine crusts rich in manganese and iron. *Geological Society of America Bulletin*, 1980, vol. 91, pp. 44–54.

Received: 15 April 2022.

#### Information about the authors

**Prokopy N. Maximov**, postgraduate, National Research Tomsk Polytechnic University.

**Maxim A. Rudmin**, Cand. Sc., associate professor, National Research Tomsk Polytechnic University.