

УДК 553.261:553.21:553.24.065:553.241.8

СИДЕРИТ МОРСКИХ ООИДОВЫХ ЖЕЛЕЗНЯКОВ БАКЧАРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ КАК ИНДИКАТОР СПЕЦИФИЧЕСКОГО ЛИТОГЕНЕЗА

Рудмин Максим Андреевич,
rudminma@tpu.ru

Максимов Прокопий Николаевич,
pnm1@tpu.ru

Калинина Наталья Андреевна,
kalininatalia58@gmail.com

Синкина Екатерина Андреевна,
vea@tpu.ru

Рубан Алексей Сергеевич,
ruban@tpu.ru

Мазуров Алексей Карпович,
akm@tpu.ru

¹ Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

Актуальность. Рассматриваются условия формирования сидерита в обстановке накопления морских железняков Бакчарского месторождения. Генезис месторождений морских железняков, включая их взаимосвязь с другими месторождениями полезными ископаемыми, долгое время остаётся дискуссионной научной проблемой. Формирование сидерита в условиях накопления ооидовых железняков является слабо изученным вопросом на предмет источников углерода и металлов, процессов мобилизации и транспортировки, а также условий и кинетики его концентрирования.

Основная цель работы заключалась в исследовании происхождения и эволюции сидерита как основного минерала цемента ооидовых железняков для оценки критериев рудообразующих процессов при формировании месторождений на примере мелпалеогенового Бакчарского месторождения в Западной Сибири.

Методы: классическая оптическая микроскопия, сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) с локальным энергодисперсионным анализом (ЭДС), микрокриотермометрический анализ, Рамановская спектроскопия и изотопная масс-спектрометрия. Получены следующие основные выводы. Сидерит в ооидовых железняках имеет две основные разновидности, которые различаются морфологией, химическим и изотопным составом, флюидными включениями вследствие различных источников углерода и условий концентрирования. Сидерит первой разновидности образуется за счет мобилизации метановых флюидов гидротермальной природы. Сидерит второй разновидности – за счёт карбонатообразования на морском дне. Аутигенные минеральные ассоциации цемента ооидовых железняков в маломощных интервалах мощностью от 2 до 6 м маркируют смену геохимических зон от метановой через сульфидную (сульфат-метановая транзитная зона) до железистой (зона редукции железа). Слои с подобной вертикальной зональностью *in situ* минералов, представленной со-нахождением сидерита, филлосиликатов, гидротермита и редких сульфидов, являются проксимальными зонами, которые указывают на периоды интенсивной разгрузки металлоносных флюидов.

Ключевые слова:

Сидерит, ооидовые железняки, источники углерода, изотопный состав, газожидкие включения, Западная Сибирь.

Введение

Сидерит – это карбонатный минерал, который пользуется распространением от докембрийских отложений до современных осадков [1–3]. Он используется как индикатор палеообстановки осадконакопления, поскольку различные физико-химические условия образования отражаются в морфологии, химическом и изотопном составе сидерита [4–6]. Сидерит – один из основных карбонатных минералов как фанерозойских ооидовых железняков [7], так и докембрийских железистых кварцитов [8–11]. Также сидерит образуется в осадочных слоях, через которые мобилизуются углеводородные и метановые сипы [12–16]. В фанерозойских ооидовых железняках сидерит в большинстве месторождений является цементом пород [7, 17–19] в ассоциации с глинистым матриком. Железняки пред-

ставляют собой хомогенные породы с содержанием валового железа более 20 %, состоящие преимущественно из железистых ооидов, пелоидов и реже онкоидов [20]. Генезис сидерита при накоплении месторождений ооидовых железняков является слабо изученной проблемой на предмет источников углерода и металлов, процессов мобилизации и транспортировки, а также условий и кинетики его концентрирования.

Морские ооидовые железняки в геологической истории характерны для ордовика, силура, девона, юры, мела и палеогена [18, 20, 21], при этом современные аналоги слабо изучены [22–26]. В настоящее время остаются открытыми вопросы генезиса ооидовых железняков, которые включают дискуссионные как нептунические [27–34], так и плутонические [19, 35–44] теории образования месторождений.

Цель работы заключается в исследовании происхождения и эволюции сидерита как основного минерала цемента ооидовых железняков для оценки критериев главных геологических процессов формирования месторождений на примере мел-палеогенового Бакчарского месторождения в Западной Сибири.

Геологическая позиция месторождения

Объектом исследования является крупнейшее Бакчарское месторождение, которое расположено в Томской области, в 200 км от г. Томска [43, 45–47]. Месторождение является рудным объектом уникального Западно-Сибирского железорудного бассейна, который простирается вдоль восточного и юго-восточного обрамления Западно-Сибирской плиты (рис. 1, А). Ресурсы железа в контуре бассейна оцениваются более чем в 400 млрд т по породам с содержанием валового железа более 30 % [45].

Осадочная толща Бакчарского месторождения является репрезентативным разрезом рудного бассейна (рис. 1, А) и состоит из верхнемеловых (ипатовская, славгородская, ганькинская) и палеогеновой (люлин-ворская) свит, которые вмещают три основных и два потенциальных горизонта ооидовых железняков (рис. 1, Б). Палинологические и макрофаунистиче-

ские исследования верхнемеловых и кайнозойских отложений Бакчарского месторождения приведены в ряде работ российских авторов [45, 50, 51] и определяют стратиграфическое положение свит и железорудных горизонтов. Формирование железоносных осадков в пределах этого бассейна происходило на протяжении около 40 млн лет от турона до эоцена [45]. Оруденение залегает на глубинах от 160 до 250 м и имеет общую мощность около 80...90 м (рис. 2). Осадочные слои состоят из песчаников, алевролитов, глин с горизонтами ооидовых железняков [19, 43, 44] и глауконитовых пород [52–54], а также локальными линзами гравелитоподобных отложений.

Минералы железняков и вмещающих пород месторождения подразделяются на детритовые и аутигенные [19, 45, 46]. Аутигенные минералы представлены гидрогетитом, бертьерином, аутигенным монацитом [55], иллитом, шамозитом, нонтронитом, глауконитом, сидеритом, пиритом, а также грейгитом, пиррогином, баритом, вюрцитом, галенитом и другими редкими минералами, такими как церрусит, акантит и пр. [43]. В группу детритовых минералов входят кварц, полевые шпаты, циркон, ильменит, магнетит, монацит, эпидот, амфиболы и т. д.

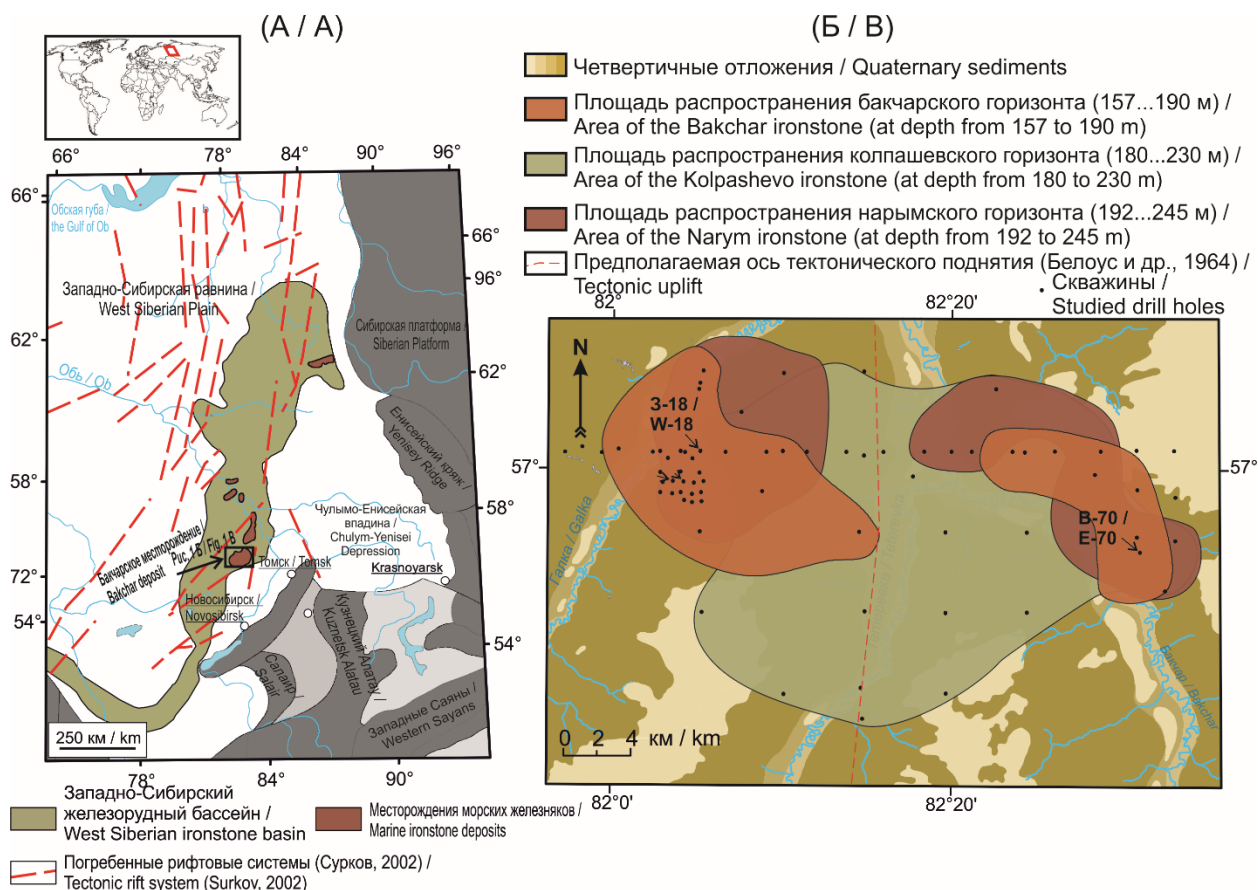


Рис. 1. (А) Схема размещения Западно-Сибирского железорудного бассейна и Бакчарского месторождения и (Б) схематическая геологическая карта Бакчарского месторождения с проекцией железоносных горизонтов на дневную поверхность по [45, 48, 49] с изменениями и дополнениями

Fig. 1. (A) Location map of the Bakchar deposit and the West Siberian iron ore basin in Russia with rift systems in the West Siberia according to and (B) simplified geological map of the Bakchar marine ironstone deposit showing drill hole positions [45, 48, 49]

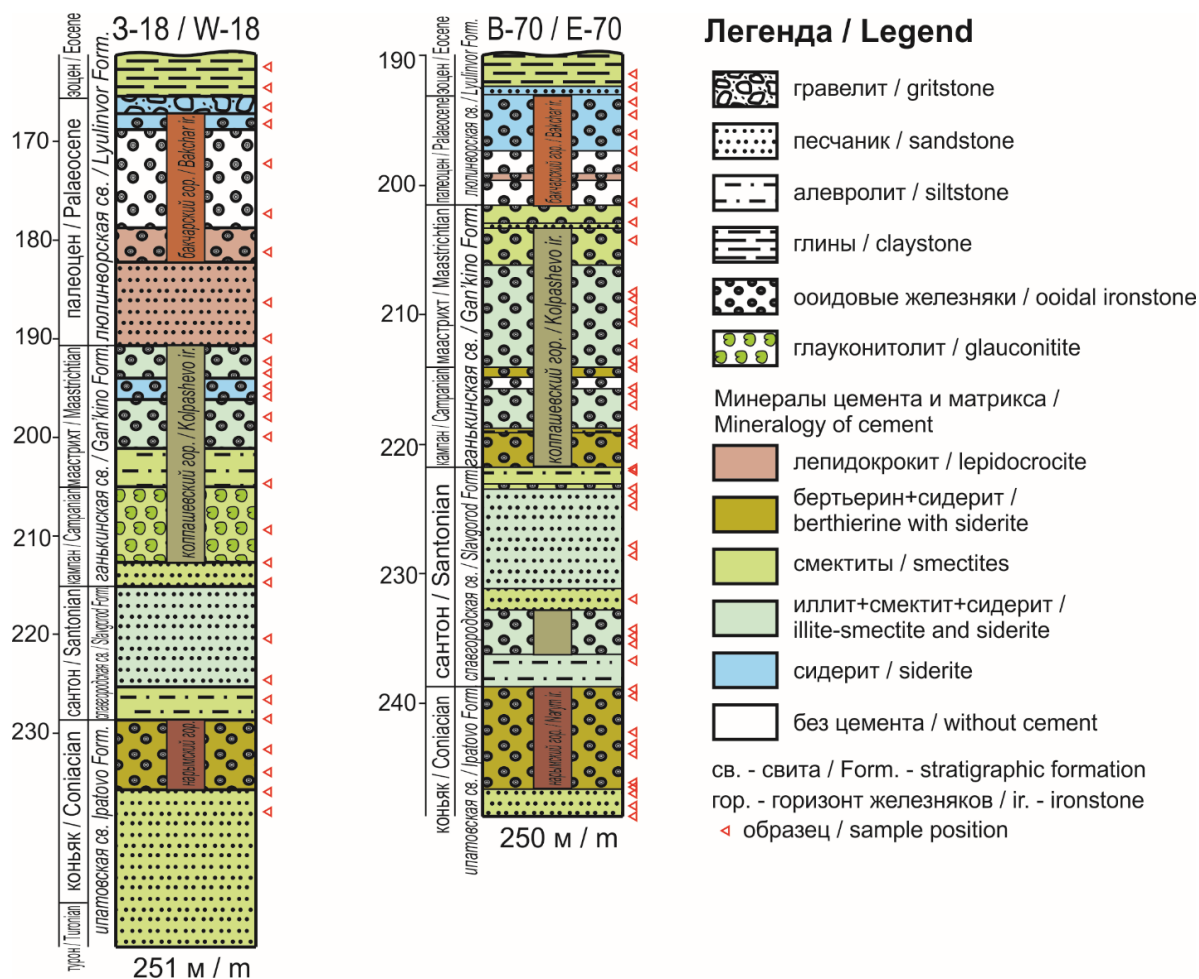


Рис. 2. Литостратиграфические колонки по двум детально изученным скважинам 3-18 и В-70 [43] Бакхарского месторождения (местоположение скважин см. на рис. 1, Б), показывающие стратиграфическое положение рудных горизонтов и изучаемых проб

Fig. 2. Lithostratigraphic columns representing two drilling wells, W-18 and E-70 [43], through the Bakchar iron ore deposit (for locations see in Fig. 1, B), with stratigraphic details, occurrence of ironstones, and sample positions

Материал и методика исследования

Для аналитических исследований использовались образцы из керна скважин (рис. 2), отобранные с различных интервалов. Наиболее детально были изучены скважины 3-18 и В-70 (условные названия) с восточного и западного участков, соответственно, с шагом отбора образцов через рудовмещающую толщу от 1 до 2 м. В остальных скважинах исследовались интервалы керна, выделенные после предварительного макроскопического описания. Аналитические работы включали следующие методы: классическая оптическая микроскопия, сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) с локальным энергодисперсионным анализом (ЭДС), микрокриотермометрический анализ, Рамановская спектроскопия и изотопная масс-спектрометрия.

СЭМ проводилась для полированных шлифов, брикет-шашек и отдельно взятых минеральных фракций с использованием сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA 3 SBU, оснащенного детектором для рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного анализа (ЭДС) OXFORD X-Max 50 с Si/Li кристаллическим детектором. Ускоряющее

напряжение для СЭМ съемки и анализа было 20 кВ с интенсивностью тока зонда в вариациях 3,5...12,2 нА. Всего методом СЭМ было изучено более 135 проб.

Микрокриотермометрические исследования флюидных включений проводились с использованием криотермокамеры Lincam THMSG 600 (Великобритания), совмещенной с оптической микроскопом Carl Zeiss Axio A1, позволяющей производить измерения температур фазовых переходов в интервале от -196 до +600 °С и наблюдать за ними при увеличениях до 500X. При достижении предполагаемых диапазонов фазовых переходов шаг нагрева снижался до 0,1 °С/мин при точностях измерений 0,2 и 0,5 °С для криометрии и термометрии, соответственно. В результате реализации комплексных анализов было найдено множество газожидких включений (ГЖВ) в сидерите, выполнена их систематизация, определены температуры их гомогенезации. Всего было исследовано около 40 препаратов из образцов железняков Бакхарского месторождения.

Состав газообразной фазы включений определялся методом Раман-спектроскопии с использованием спектрометра Thermo Scientific Fisher DXR2 при

длине волны лазера 785 нм и мощности 20...25 мВт. Спектры получали в течение 9...15 с в диапазоне 0...3300 см⁻¹ с трехкратным накоплением.

Состав стабильных изотопов углерода и кислорода был изучен в 36 образцах карбонатсодержащих пород месторождения. Порошкообразные образцы растворяли в фосфорной кислоте при 70 °С с использованием Gasbench II, соединенного с масс-спектрометром Thermo Finnigan Five Plus. Значения изотопов углерода и кислорода нормировались относительно стандартов «Vienna Pee Dee Belemnite» – VPDB (NBS19 и LSVEC). Воспроизводимость была проверена повторным анализом лабораторных стандартов и составляла ±0,07 ‰ (1σ) как для анализа изотопов углерода, так и для анализа изотопов кислорода.

Результаты

Морфология сидерита

Основным карбонатным минералом ооидовых железняков Бакчарского месторождения выступает сидерит, в редких случаях определяется марганцевый и кальциевый сидерит. Сидерит представлен двумя основными морфо-

логическими разновидностям (рис. 3): (1) сплошной или прожилковый цемент и (2) агрегаты, включая конкреции, или отдельные кристаллы в цементе.

Сидерит первой разновидности (сидерит-I/siderite-I) образует цемент с хлоритами (бертьерин, шамозит) и смектитом (нонtronит), в котором сидерит занимает не менее 50 % цемента (рис. 3). Сидеритовый цемент формируется из скоплений кристаллов размером около 10 мкм в ширину (рис. 3, А, Б). В некоторых интервалах сидеритовый цемент имеет отличительную «прожилковую» структуру в виде параллельно направленных и «ветвящихся» или «струйных» форм (рис. 3, Г). Ширина сидеритовых «струй»/«прожилков» варьирует от 10 до 140 мкм (рис. 3, Г). Такой сидерит образует цемент также с хлоритами (бертьерин, шамозит) и смектитом (нонtronит) или иллит-смектитом. В отдельных интервалах подобный цемент замещает первично гетитовые ооиды с образованием сидеритовых ооидов. В цементе с сидеритом первой разновидности образуются в виде включений аутигенные минералы, такие как пирротин, грейгит, вюрцит (рис. 3, Г), редко барит и галенит.

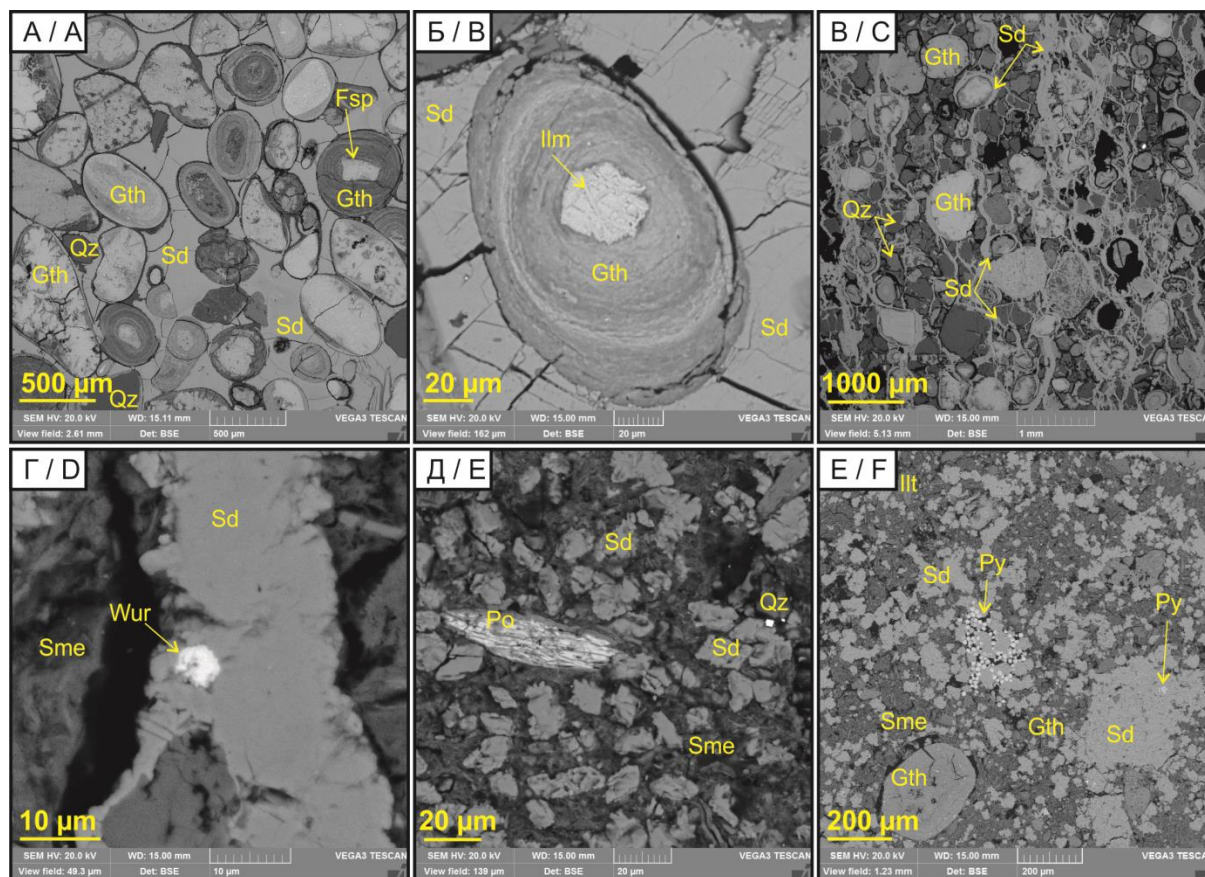


Рис. 3. СЭМ-снимки сидерита в железняках месторождения: (А, Б) сплошной сидеритовый цемент (сидерит-I), (В, Г) прожилковидная структура сидерита (сидерит-I) с микровключениями вюрцита, (Д) массивные включения сидерита среди смектитового матрикса с агрегатами пирротина, (Е) ассоциация сидерита (сидерит-II) и фрамбоидального пирита среди смектитового матрикса. Gth – гетит, Ilm – ильменит, Ilt – иллит и иллит-смектит, Py – пирит, Po – пирротин, Sd – сидерит, Sme – смектиты, Wur – вюрцит, Qz – кварц

Fig. 3. SEM images of siderite in ironstones of Bakchar deposit: (A, B) massive siderite cement (siderite-I), (C, D) veinlet structure of siderite cement (siderite-I), (E) siderite impregnations within the smectite matrix with pyrrhotite aggregates, (F) association of siderite and framboidal pyrite in a smectite matrix. Gth – goethite, Ilm – ilmenite, Ilt – illite and illite-smectite, Py – pyrite, Po – pyrrhotite, Sd – siderite, Sme – smectite group, Wur – wurtzite, Qz – quartz

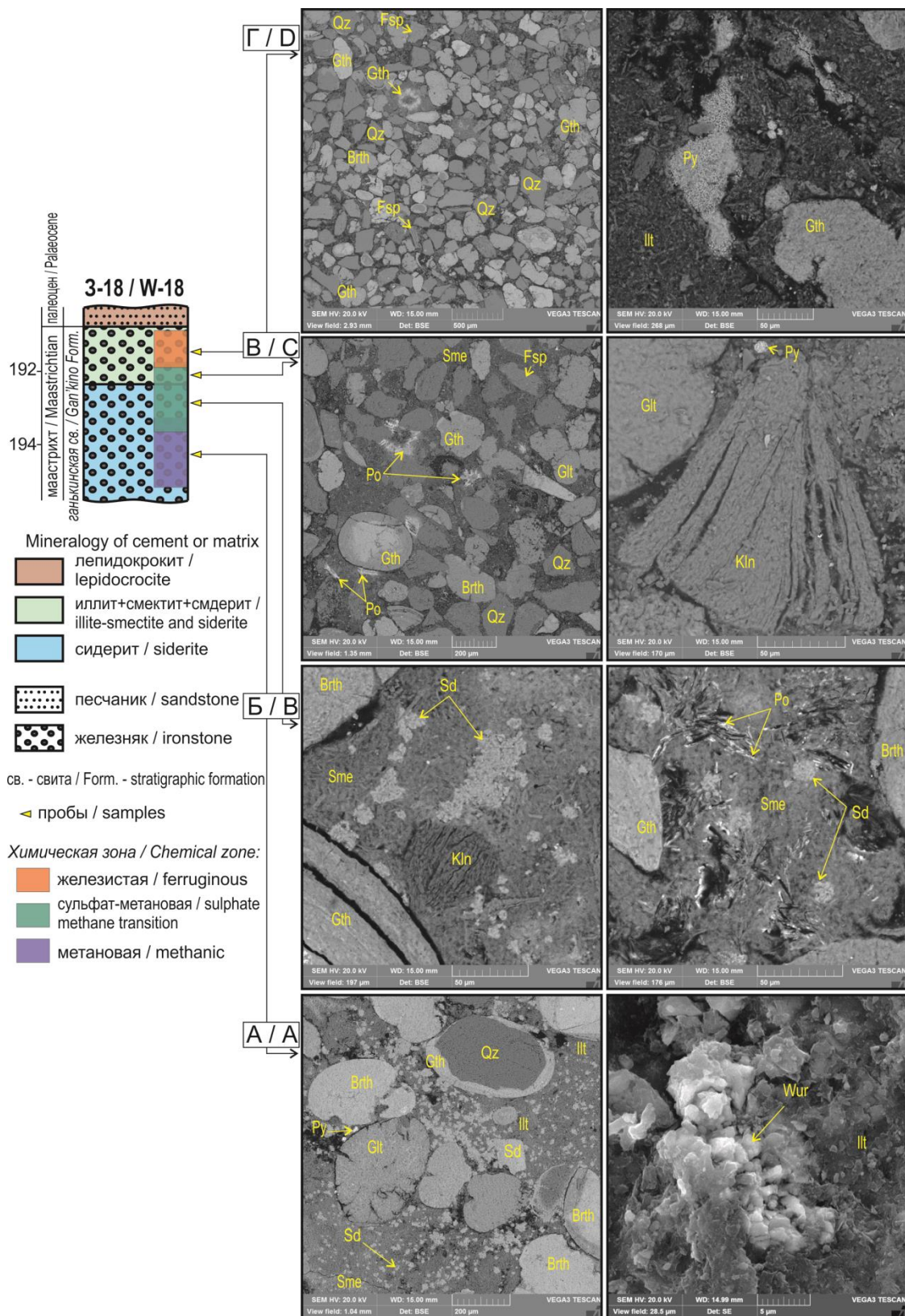


Рис. 4. Интервал разрез от 194,5 до 191,5 м скважины 3-18 и СЭМ-снимки ассоциации *in situ* минералов: (А) иллит+сидерит+вурцит, (Б) иллит+каолинит+сидерит+пирротин+грейцит, (В) иллит+каолинит+пирит, (Г) иллит+каолинит+гидрогетит. Brth – бертьерин, Glt – глауконит, Gth – гётит, Ill – иллит и иллит-сметит, Kln – каолинит, Py – пирит, Po – пирротин, Sd – сидерит, Sme – смектиты, Wur – вурцит, Qz – кварц

Fig. 4. Thick interval (from 194,5 to 191,5 m) of W-18 borehole and SEM images, which demonstrate different association of *in situ* minerals: (A) illite+siderite+wurtzite, (B) illite+kaolinite+siderite+pyrrhotite+greigite, (C) illite+kaolinite+pyrite, (D) illite+kaolinite+hydrogoethite. Brth – berthierine, Glt – glauconite, Gth – goethite, Ill – illite and illite-smectite, Kln – kaolinite, Py – pyrite, Po – pyrrhotite, Sd – siderite, Sme – smectites, Wur – wurtzite, Qz – quartz

Сидерит второй разновидности (сидерит-II/siderite-II) формируется среди иллит-сметитового или смектитового (монтмориллонит, сапонит, нонтронит) матрикса в виде отдельных агрегатов, таких как скопления (рис. 3, Е), конкреции, отдельные вкрапления (рис. 3, Д). Кристаллы в скоплениях или вкраплениях имеют размеры от 5 до 40 мкм в длину. Включения могут иметь равномерное распределение в пространстве между ооидами, пелоидами и обломками. Конкреции встречаются редко в виде эллипсообразных или сферических форм с размером от 50 до 200 мкм в диаметре. Среди аутигенных минералов с сидеритом этой разновидности могут встречаться фрамбоиды пирита (рис. 3, Е), редко галенит, вюрцит, пирротин (рис. 3, Д).

Минеральные ассоциации с сидеритом

Вертикальная зональность в разрезе месторождения отмечается в смене *in situ* минералов в некоторых участках на интервалах мощностью около 2 м (подошва люлинворской свиты, подошва ганькинской свиты, кровля ипатовской свиты). Так, в скважине 3-18 в интервале глубин от 194,5 до 191,5 м прослеживается смена минеральных ассоциации цемента (рис. 4) ооидовых железняков в следующей последовательности (снизу вверх): иллит+сидерит+вюрцит, иллит+каолинит+сидерит+пирротин+грейгит, иллит+каолинит+фрамбоидальный пирит, иллит+каолинит+гидрогётит. Слои с пирротинном содержат каолинит, который отмечается в виде отдельных агрегатов (рис. 4, Б, В).

Химический состав сидерита

Карбонатные минералы в железняках Западной Сибири характеризуются следующими вариациями химического состава (%): FeO_(общ) 40,9...72,0; MnO 0,3...11,4; MgO 0,5...6,6; CaO 0,2...5,5; а также примеси Si, Al, P. Сидерит первой разновидности отличается относительно «чистым» составом и состоит преимущественно из FeCO₃ фазы. Химический состав сидерита первой разновидности следующий (%): FeO_(общ) 46,0...72,0; MnO до 1,8; MgO до 2,3; CaO до 1,5. Сидерит второй разновидности имеет вариации кальцитовой, доломитовой, родохрозитовой и сидеритовой составляющих. Сидерит-II состоит из (%): FeO_(общ) 40,9...71,6; MnO до 11,4; MgO до 6,6; CaO 0,3...5,5.

Изотопный состав сидерита

Состав стабильных изотопов в карбонат-содержащих породах изменяется в пределах от -39,5 до -12,2 ‰ для δ¹³C и от -28,4 до -2,1 ‰ для δ¹⁸O (рис. 5). На примере скважин В-70 и 3-18 в некоторых интервалах прослеживается неоднократное изменение δ¹³C и δ¹⁸O в карбонат-содержащих породах вверх по разрезу месторождения. В скважине В-70 в интервале глубин от 239,2 до 235,5 м δ¹³C и δ¹⁸O постепенно изменяются от -28,1 до -39,5 ‰ и от -21,6 до -5,1 ‰, соответственно. Далее в вышележающем интервале от 235,5 до 234,3 м вверх по разрезу δ¹³C увеличивается от -39,5 до -29,7 ‰, а δ¹⁸O уменьшается и от -5,1 до -8,3 ‰.

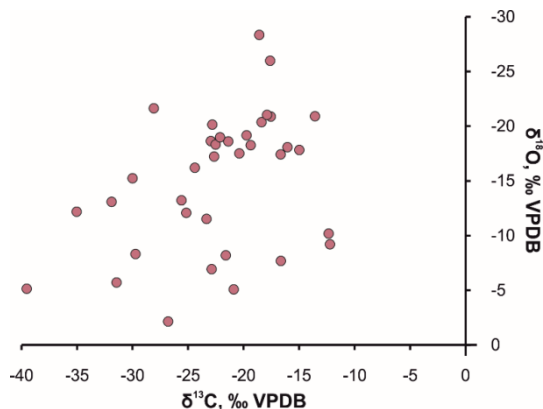
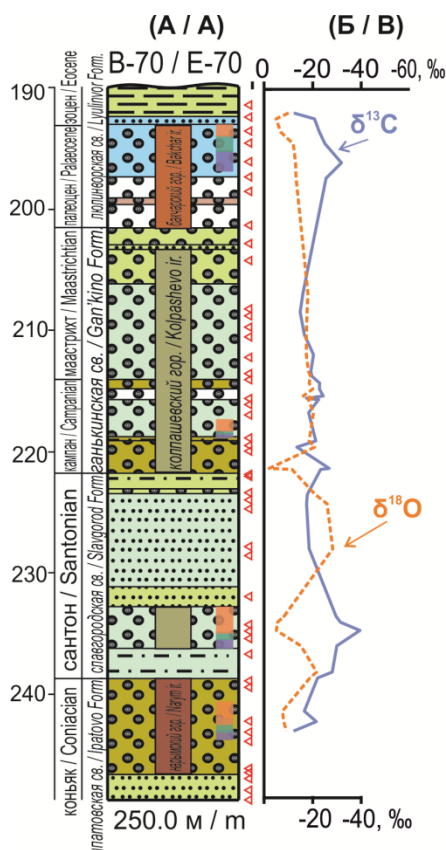


Рис. 5. Изотопный состав углерода и кислорода сидерита в железняках Бакcharского месторождения. Все значения нормированы на стандарт «Vienna Pee Dee Belemnite» (VPDB)

Fig. 5. Carbon and oxygen stable-isotope values measured in the authigenic siderite of Bakchar ooidal ironstone deposit. All values are relative to VPDB



Легенда / Legend

Химические зоны / Chemical zones:

- железистая / ferruginous
- сульфат-метановая / sulphate methane transition
- метановая / methanic

Рис. 6. Интервал глубин от 250 до 190 м в скважине В-70 Бакcharского месторождения (А), δ¹³C_{carb} (сплошная линия) и δ¹⁸O_{carb} (пунктирная линия) кривые (Б). Условные обозначения представлены на рис. 2

Fig. 6. Depth interval from 250 to 190 m of E-70 column of Bakchar deposit (A), bulk δ¹³C_{carb} (solid line) and bulk δ¹⁸O_{carb} (dashed line) curves (B). Legend is shown in Fig. 2

Этот интервал в скважине В-70 соответствует границе коньяк-сантон в ипатовской свите (рис. 6). В интервале 196,2...192,3 м скважины В-70 $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ изменяются от $-31,9$ до $-20,9$ ‰ и от $-13,1$ до $-5,1$ ‰, соответственно (рис. 6, Б). Эти слои соответствуют переходному интервалу от палеоцена до эоцена в люлинворской свите. В скважине 3-18 на интервале от 195,1 до 192,9 м отмечается увеличение $\delta^{13}\text{C}$ (от $-35,0$ до $-22,7$ ‰) и уменьшение $\delta^{18}\text{O}$ (от $-12,2$ до $-17,2$ ‰). Этот горизонт характеризует кровлю ганькинской свиты (верхний маастрихт).

Газово-жидкие включения в сидерите

В сидеритовом цементе железняков месторождения были изучены газово-жидкие включения (ГЖВ; рис. 7). Флюидные включения нами разделены на две группы: первичные и вторичные. Первичные включения преимущественно двухфазовые с размером

2...6 мкм (рис. 7) и неравномерно распределены в пространстве цемента. ГЖВ первой разновидности детектируются в сидерите (сидерит-I) среди железняков люлинворской свиты. Температура гомогенизации первичных двухфазовых включений варьирует в пределах $170...320$ °С. Статистически температуры гомогенизации характеризуются бимодальным распределением в интервалах $170...210$ и $210...300$ °С. В составе газовых фаз этих ГЖВ фиксируются H_2S и CH_4 , что соответствует пикам при $2678...2688$ и $2926...2960$ cm^{-1} по данным Раман-спектроскопии (рис. 7). Вторичные включения одно- и двухфазовые с размерами от 0,5 до 2 мкм. Они встречаются в железняках славгородской свиты на глубинах 215...216 м в западной части месторождения. Температура гомогенизации включений второй разновидности изменяется в пределах $160...250$ °С.

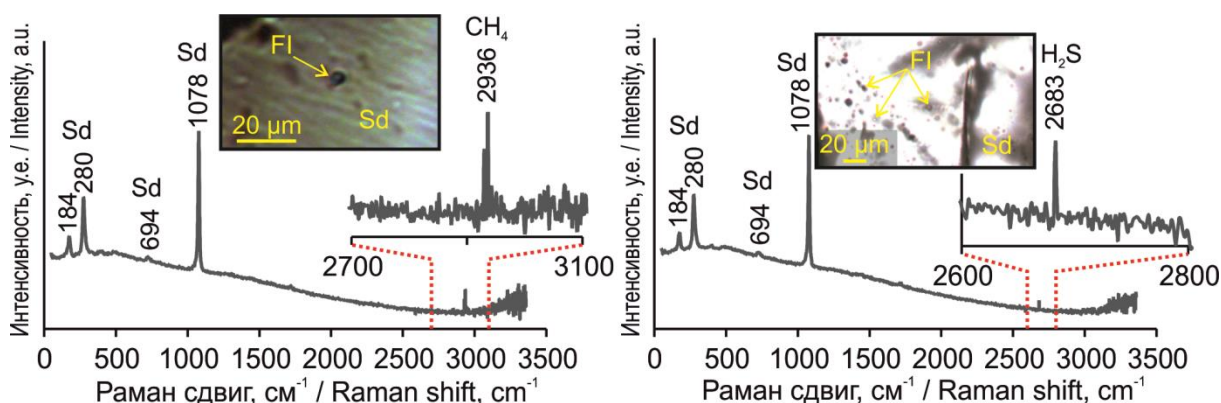


Рис. 7. Репрезентативные оптические снимки с Раман-спектрами флюидных включений в сидерите. FI – флюидное включение, Sd – сидерит

Fig. 7. Representative optical photos with Raman spectra of fluid inclusions in siderite. FI – fluid inclusion, Sd – siderite

Обсуждение результатов

Генезис сидерита

Сидерит и филлосиликаты являются основными минералами, цементирующими железистые ооиды и обломочную фракцию в железняках. Сидерит подразделяется на две основные разновидности (рис. 3). Первая разновидность сидерита – прожилковый (струйный), или сплошной (большая часть цементирующего материала), с низкой долей примесей ($\text{MnO}+\text{MgO}+\text{CaO}$ до 5,6 %), в котором заключены первичные ГЖВ размером 2...6 мкм. Бимодальный характер температур гомогенизации газово-жидких включений ($170...210$ и $210...300$ °С) сидерита первой разновидности свидетельствует о порционном поступлении растворов в поровый осадок. Вторая разновидность – конкреционный (скопления отдельных агрегатов), или вкрапленный, с повышенной долей примесей ($\text{MnO}+\text{MgO}+\text{CaO}$ до 23,5 %) и редкими вторичными ГЖВ размером 0,5...2 мкм.

Отличительные ассоциации *in situ* минералов цемента ооидовых железняков Бакчарского месторождения соответствуют смене в маломощном интервале химических зон (рис. 4) от метановой через сульфидную (сульфат-метановая транзитная зона) до железистой (зона редукции железа).

Эти зоны маркируются следующими минеральными ассоциациями цемента (снизу вверх): иллит+сметит (нонtronит)+сидерит (второй разновидности, вкрапленный)+вюрцит, иллит+сметит (нонtronит)+каолинит+сидерит (прожилковый или сплошной)+пирротин+грейгит, иллит+каолинит+фрамбоидальный пирит, иллит+ каолинит+гидрогетит. Подобные минеральные зоны описываются в обстановках с регистрируемой, направленной вверх диффузией метана и углекислоты через осадки морского дна [56–59]. Так, в разрезе Бакчарского месторождения подобные слои имеют общую мощность от 2 до 6 м. Наличие слоёв с контрастной вертикальной зональностью аутигенных минералов является проксимальной областью, которая указывает на периоды интенсивного притока металлосодержащих флюидов. В толще Бакчарского месторождения проксимальная зона с вариациями сидерита, редких аутигенных минералов и филлосиликатов среди железняков имеют локальный характер с линейными крутопадающими очертаниями в разрезе. Предполагается, что это были основные области диффузии металлонасыщенных флюидов. Подобные морфологии карбонатных структур характерны для палеотложений метановых сипов [13, 60, 61].

Источники углерода

Как правило, основание слоёв проксимальной зоны имеет сидерит первой разновидности с ГЖВ и изотопно легким карбонатным углеродом (рис. 6; $\delta^{13}\text{C}$ в среднем от $-35,0$ до $-39,5$ ‰). Изотопный состав углерода и кислорода в сидерите по большей части соответствует термогенному метану [10, 62–64]. Подобные слои в разрезе месторождения интерпретируются как периоды и зоны флюидной разгрузки, с которой поступала основная доля железа, поскольку минеральные вертикальные зоны характерны для толщ именно железняков, а не вмещающих песчаников или алевролитов. В составе этих железняков сидерит как цемент имеет флюидные включения с относительно высокой температурой гомогенизации ($170\text{--}320$ °C). Газовая фаза в этих включениях представлена H_2S и CH_4 (рис. 7; Раман-пики 2678...2688 и 2926...2960 cm^{-1} , соответственно), что подтверждает функционирование флюидного потока на момент формирования осадочного слоя. Температуры гомогенизации флюидных включений и характеристические Раман-спектры указывают на преимущественное преобладание метана в качестве газовой фазы [65–67]. Верхняя часть слоёв имеет сидерит с трендом утяжеления изотопного состава углерода. Стабильные изотопы углерода и кислорода в этом сидерите указывают на состав морских карбонатов [1, 9, 11].

Выводы

В результате проведенных исследований сидерита ооидовых железняков Бакчарского месторождения (Западная Сибирь) были получены следующие основные выводы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kaufman A.J., Hayes J.M., Klein C. Primary and diagenetic controls of isotopic compositions of iron-formation carbonates // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1990. – V. 54. – № 12. – P. 3461–3473.
2. Klein C. Some Precambrian banded iron-formations (BIFs) from around the world: Their age, geologic setting, mineralogy, metamorphism, geochemistry, and origin // *American Mineralogist*. – 2005. – V. 90. – № 10. – P. 1473–1499.
3. Formation of syngenetic and early diagenetic iron minerals in the late Archean Mt. McRae Shale, Hamersley Basin, Australia: new insights on the patterns, controls and paleoenvironmental implications of authigenic mineral formation / R. Raiswell, C.T. Reinhard, A. Derkowski, J. Owens, S.H. Bottrell, A.D. Anbar, T.W. Lyons // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2011. – V. 75. – № 4. – P. 1072–1087.
4. Mozley P.S., Wersin P. Isotopic composition of siderite as an indicator of depositional environment // *Geology*. – 1992. – V. 20. – P. 817–820.
5. Formation of diagenetic siderite in modern ferruginous sediments / A. Vuillemin, R. Wirth, H. Kemnitz, A.M. Schleicher, A. Friese, K.W. Bauer, R. Simister, S. Nomosatryo, L. Ordoñez, D. Ariztegui, C. Henny, S.A. Crowe, L.G. Benning, J. Kallmeyer, J.M. Russell, S. Bijaksana, H. Vogel // *Geology*. – 2019. – V. 47. – № 6. – P. 540–544.
6. Biological carbon precursor to diagenetic siderite with spherical structures in iron formations / I. Köhler, K.O. Konhauser, D. Papineau, A. Bekker, A. Kappler // *Nature Communications*. – 2013. – V. 4. – P. 1–7.
7. Mücke A. Chamosite, siderite and the environmental conditions of their formation in chamosite-type Phanerozoic ooidal ironstones // *Ore Geology Reviews*. – 2006. – V. 28. – № 2. – P. 235–249.
8. Iron and carbon isotope constraints on the formation pathway of iron-rich carbonates within the dagushan iron formation, North China Craton / X. Tong, K. Mänd, Y. Li, L. Zhang, Z. Peng, Q. Wu, P. Li, M. Zhai, L.J. Robbins, C. Wang, K.O. Konhauser // *Minerals*. – 2021. V. 11. – № 1. – P. 1–20.
9. Carbonate petrography, kerogen distribution, and carbon and oxygen isotope variations in an early Proterozoic transition from limestone to iron-formation deposition, Transvaal Supergroup, South Africa / N.J. Beukes, C. Klein, A.J. Kaufman, J.M. Hayes // *Economic Geology*. – 1990. – V. 85. – № 4. – P. 663–690.
10. Stratiform siderites from the Mesoproterozoic Xiamaling Formation in North China: genesis and environmental implications / D. Tang, X. Shi, G. Jiang, T. Wu, J. Ma, X. Zhou // *Gondwana Research*. – 2018. – V. 58. – P. 1–15.
11. 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.
12. Authigenic minerals from the Paola Ridge (southern Tyrrhenian Sea): evidences of episodic methane seepage / F. Franchi, M. Rovere, F. Gamberi, H. Rashed, O. Vaselli, F. Tassi // *Marine and Petroleum Geology*. – 2017. – V. 86. – P. 228–247.
13. Bodin S., Rose J.C. Hydrocarbon-seep carbonates associated with Mesozoic environmental perturbations: Example from the Lower Bajocian of Morocco // *Sedimentary Geology*. – 2018. – V. 374. – P. 53–68.
14. Oil seepage and carbonate formation: a case study from the southern Gulf of Mexico / D. Smrzka, J. Zwicker, D. Misch, C. Walkner, S. Gier, P. Monien, G. Bohrmann, J. Peckmann // *Sedimentology*. – 2019. – V. 66. – P. 2318–2353.
15. Formation of authigenic carbonates at a methane seep site in the middle Okinawa Trough, East China Sea / M. Wang, Q. Li, F. Cai, J. Liang, G. Yan, Z. Wang, Y. Sun, D. Luo, G. Dong, Y. Cao // *Journal of Asian Earth Sciences*. – 2019. – V. 185. – P. 1–9.

Сидерит в ооидовых железняках имеет две основные разновидности, которые отличаются морфологией, химическим и изотопным составом, флюидными включениями вследствие различных источников углерода и условий концентрирования. Сидерит первой разновидности является преобладающим минералом цемента железняков в виде сплошных или прожилковых структур и образуется за счет мобилизации метановых флюидов гидротермальной природы. Сидерит второй разновидности отличается отдельными включениями или конкреционными агрегатами в матрице. Это сидерит отвечает морскому источнику. Осаждение сидерита второй разновидности происходит за счёт карбонатообразования на морском дне.

Аутигенные минеральные ассоциации цемента ооидовых железняков в маломощных интервалах толщиной от 2 до 6 м маркируют смену геохимических зон от метановой через сульфидную (сульфат-метановая транзитная зона) до железистой (зона редукции железа). Подобные интервалы сопровождаются контрастной сменой минеральных ассоциаций цементного материала, представленных сонахождением сидерита, филлосиликатов, гидрогетита и редких сульфидов. Слои с подобной вертикальной зональностью *in situ* минералов являются проксимальными зонами, которые указывают на периоды интенсивной разгрузки металлосодержащих флюидов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-17-00019 «Биогеохимические циклы, источники металлов и эволюция вещества в мел-палеогеновых морских железорудных месторождениях».

16. Trace elements in methane-seep carbonates: Potentials, limitations, and perspectives / D. Smrzka, D. Feng, T. Himmeler, J. Zwicker, Y. Hu, P. Monien, N. Tribovillard, D. Chen, J. Peckmann // *Earth-Science Reviews*. – 2020. – V. 208. – P. 1–24.
17. Stratigraphic significance of ooidal ironstones from the Cretaceous Western Interior Seaway: the Peace River Formation, Alberta, Canada, and the Castlegate Sandstone, Utah, U.S.A. / K.G. Taylor, J.T. Simo, D. Yocum, D. Leckie // *Journal of Sedimentary Research*. – 2002. – V. 72. – № 2. – P. 316–327.
18. 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.
19. Ferrimagnetic iron sulfide formation and methane venting across the Paleocene-Eocene thermal maximum in shallow marine sediments, Ancient West Siberian Sea / M. Rudmin, A.P. Roberts, C.-S. Horng, A. Mazurov, O. Savinova, A. Ruban, R. Kashapov, M. Veklich // *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*. – 2018. – V. 19. – № 1. – P. 21–42.
20. Young T.P. Phanerozoic ironstones: an introduction and review // *Geological Society Special Publications*. – 1989. – V. 46. – № 1. – P. 9–25.
21. Van Houten F.B., Bhattacharyya D.P. Phanerozoic oolitic ironstones – geologic record and facies model // *Annual Review of Earth and Planetary Sciences. Annual Reviews*. – 1982. – V. 10. – № 1. – P. 441–457.
22. Modern iron ooids from a shallow-marine volcanic setting: Mahengetang, Indonesia / J.M. Heikoop, C.J. Tsujita, M.J. Risk, T. Tomascik, A.J. Mah // *Geology*. – 1996. – V. 24. – № 8. – P. 759–762.
23. Sturesson U., Heikoop J.M., Risk M.J. Modern and Palaeozoic iron ooids – a similar volcanic origin // *Sedimentary Geology*. – 2000. – V. 136. – № 1. – P. 137–146.
24. 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. 1–9.
25. Allen G.D., Laurier D., Thouvenin J. Etude sedimentologique du delta de la Mahakam. – Paris: Compagnies Francoises des Petroles. Notes et Memoire, 1979. – V. 15. – 156 p.
26. Sheu D.D., Presley B.J. Formation of hematite in the euxinic Orca Basin, northern Gulf of Mexico // *Marine Geology*. – 1986. – V. 69. – № 3–4. – P. 309–321.
27. Castano J.R., Garrels R.M. Experiments on the deposition of iron with special reference to the Clinton iron ore deposits // *Economic Geology*. – 1950. – V. 45. – № 8. – P. 755–770.
28. Huber N.K., Garrels R.M. Relation of pH and oxidation potential to sedimentary iron mineral formation // *Economic Geology*. – 1953. – V. 48. – № 5. – P. 337–357.
29. Страхов Н.М. Железородные фации и их аналоги в истории Земли. Опыт историко-географического анализа процесса осадкообразования // *Геологическая серия*. – 1947. – Т. 73. – № 22. – С. 261–267.
30. Формозова Л.Н. Железные руды Северного Приаралья. Труды ГИН АН СССР. Т. 20. – М.: Издво Академии наук СССР, 1959. – 444 с.
31. О рудоносности юго-востока Керченского полуострова / Е.Ф. Шнюков, П.И. Науменко, В.А. Кутний, Ю.В. Соболевский // *Геологический журнал*. – 1976. – Т. 36. – № 2. – С. 48–58.
32. Холодов В.Н. Элизонные процессы и соляная тектоника. Сообщение 1. Катагенетические преобразования в соленосных толщах // *Литология и полезные ископаемые*. – 2013. – Т. 4. – С. 300–318.
33. Холодов В.Н., Голубовская Е.В., Недумов Р.И. О происхождении и перспективах развития Киммерийского железородного бассейна Украины и России // *Литология и полезные ископаемые*. 2014. – Т. 5. – С. 359–380.
34. Холодов В.Н., Недумов Р.И., Голубовская Е.В. Фациальные типы осадочных железородных месторождений и их геохимические особенности. Сообщение 1. Фациальные группы осадочных руд, их литология и генезис // *Литология и полезные ископаемые*. – 2012. – Т. 6. – С. 447–472.
35. Conjunction of ore- and oil-forming systems in sedimentary basins and the prediction of ore deposits / D.I. Pavlov, D.I. Gorzhevskiy, G.A. Goleva, M.K. Kalinko, A.A. Kartsev, A.V. Lipayeva // *International Geology Review*. – 1991. – V. 33. – № 8. – P. 822–829.
36. Kimberley M.M. Exhalative origins of iron formations // *Ore Geology Reviews*. – 1989. – V. 5. – № 1–2. – P. 13–145.
37. 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.
38. Sturesson U. Lower Palaeozoic iron oolites and volcanism from a Baltoscandian perspective // *Sedimentary Geology*. – 2003. – V. 159. – № 3–4. – P. 241–256.
39. Sedimentology and oceanography of Early Ordovician ironstone, Bell Island, Newfoundland: ferruginous seawater and upwelling in the Rheic Ocean / S.E. Todd, P.K. Pufahl, J.B. Murphy, K.G. Taylor // *Sedimentary Geology*. – 2019. – V. 379. – P. 1–15.
40. Matheson E.J., Pufahl P.K. Clinton ironstone revisited and implications for Silurian Earth system evolution // *Earth-Science Reviews*. – 2021. – V. 215. – P. 103527.
41. Ordovician ironstone of the Iberian margin: coastal upwelling, ocean anoxia and Palaeozoic biodiversity / P.K. Pufahl, A.D. Squires, J.B. Murphy, C. Quesada, S.W. Lokier, J.J. Alvaro, J. Hatch // *Depositional Record*. – 2020. – V. 6. – № 3. – P. 581–604.
42. 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.
43. 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, E. Abdullayev, A. Ruban, E. Filimonenko, E. Lyapina, R. Kashapov, A. Mazurov // *Journal of Palaeogeography*. – 2020. – V. 9. – № 1. – P. 1–21.
44. Павлов Д.И., Постельников Е.С. К вопросу об источнике рудного вещества Ангаро-Питского бассейна осадочных руд железа // *Литология и полезные ископаемые*. – 1980. – Т. 6. – С. 3–22.
45. Западно-Сибирский железородный бассейн / Н.Х. Белоус, И.В. Николаева, Ю.П. Казанский, А.А. Бабин, В.М. Кляровский, А.П. Бердников, В.И. Юшин, М.П. Нагорский, Н.Д. Дьяконова, В.В. Вдовин. – Новосибирск: СО РАН СССР, 1964. – 448 с.
46. Николаева И.В. Бакчарское месторождение оолитовых железных руд. – Новосибирск: Наука, 1967. – 134 с.
47. Перспективы освоения Бакчарского железородного месторождения, Томская область / А.К. Мазуров, Г.Ю. Боярко, В.Г. Емешев, А.В. Комаров // *Руды и металлы*. – 2006. – Т. 2. – С. 64–70.
48. Перспективы комплексного освоения Бакчарского железородного месторождения (Западная Сибирь, Россия) / М.А. Рудмин, А.К. Мазуров, И.В. Рева, М.Д. Стеблецов // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. – 2018. – Т. 329. – № 10. – С. 85–94.
49. Surkov V.S. Neogene evolution of the young Ural-Siberian platform // *Geologiya i Geofizika*. – 2002. – V. 43. – № 8. – P. 754–761.
50. Новые данные по стратиграфии верхнемеловых и кайнозойских отложений Бакчарского железородного месторождения (юг Западной Сибири) / Н.К. Лебедева, О.С. Кузьмина, Е.С. Соболев, И.В. Хазина // *Стратиграфия. Геологическая корреляция*. – 2017. – Т. 25. – № 1. – С. 76–98.
51. Podobina V.M., Kseneva T.G. Upper Cretaceous zonal stratigraphy of the West Siberian Plain based on foraminifera // *Cretaceous Research*. – 2005. – V. 26. – № 1. – P. 133–143.
52. 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.
53. Месторождения глауконитов России: геологическая позиция, условия образования и перспективы освоения / П.Е. Белоусов, Н.М. Чупаленков, М.А. Рудмин, В.В. Крупская // *Литология и полезные ископаемые*. – 2022. – Т. 3. – С. 270–285.
54. Economic potential of glauconitic rocks in Bakchar deposit (S-E Western Siberia) for alternate potash fertilizer / M. Rudmin, S. Banerjee, A. Mazurov, B. Makarov, D. Martemyanov // *Applied Clay Science*. – 2017. – V. 150. – P. 225–233.
55. Minerals of Rare Earth Elements in High-Phosphorus ooidal ironstones of the Western Siberia and Turgai Depression / M. Rudmin, I. Reva, E. Sokol, E. Abdullayev, A. Ruban,

- A. Kudryavtsev, O. Tolkachev, A. Mazurov // Minerals. – 2019. – V. 10. – № 11. – P. 1–16.
56. Enhanced framboidal pyrite formation related to anaerobic oxidation of methane in the sulfate-methane transition zone of the northern South China Sea / Q. Lin, J. Wang, T.J. Algeo, F. Sun, R. Lin // Marine Geology. – 2016. – V. 379. – P. 100–108.
57. Formation of iron sulfide nodules during anaerobic oxidation of methane / B.E. van Dongen, A.P. Roberts, S. Schouten, W.-T. Jiang, F. Florindo, R.D. Pancost // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2007. – V. 71. – № 21. – P. 5155–5167.
58. Laboratory experiment and numerical simulation on authigenic mineral formation induced by seabed methane seeps / T. Xu, K. Bei, H. Tian, Y. Cao // Marine and Petroleum Geology. – 2017. – V. 88. – P. 950–960.
59. Roberts A.P. Magnetic mineral diagenesis // Earth-Science Reviews. – 2015. – V. 151. – P. 1–47.
60. Reducing microenvironments promote incorporation of magnesium ions into authigenic carbonate forming at methane seeps: constraints for dolomite formation / Y. Lu, X. Yang, Z. Lin, X. Sun, Y. Yang, J. Peckmann // Sedimentology. – 2021. – V. 68. – № 7. – P. 2945–2964.
61. Hydrocarbon-seep deposits in the lower Permian Angie Formation, Central Lhasa Block, Tibet / C. Liu, X. An, T.J. Algeo, A. Munnecke, Y. Zhang, T. Zhu // Gondwana Research. – 2021. – V. 90. – P. 258–272.
62. Whiticar M.J. Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane // Chemical Geology. – 1999. – V. 161. – № 1–3. – P. 291–314.
63. Cold-seeps and authigenic carbonate formation in Monterey Bay, California / D.S. Stakes, D. Orange, J.B. Paduan, K.A. Salamy, N. Maher // Marine Geology. – 1999. – V. 159. – № 1–4. – P. 93–109.
64. Stable isotopes and rare earth element compositions of ancient cold seep carbonates from Enza River, northern Apennines (Italy): implications for fluids sources and carbonate chimney growth / B. Zhu, L. Ge, T. Yang, S. Jiang, X. Lv // Marine and Petroleum Geology. – 2019. – V. 109. – P. 434–448.
65. Methane and the origin of five-element veins: mineralogy, age, fluid inclusion chemistry and ore forming processes in the Odenwald, SW Germany / M. Burisch, A. Gerdes, B.F. Walter, U. Neumann, M. Fettel, G. Markl // Ore Geology Reviews. – 2017. – V. 81. – P. 42–61.
66. Geothermometry and geobarometry of overpressured lower Paleozoic gas shales in the Jiaoshiba field, Central China: insight from fluid inclusions in fracture cements / J. Gao, S. He, J. Zhao, J. Yi // Marine and Petroleum Geology. – 2017. – V. 83. – P. 124–139.
67. Mixed CH₄-CO₂ fluid inclusions in quartz from the South Wales Coalfield as suitable natural calibration standards for microthermometry and Raman spectroscopy / B. Beeskov, A.H. Rankin, P.J. Murphy, P.J. Treloar // Chemical Geology. – 2005. – V. 223. – № 1–3. – P. 3–15.

Поступила 12.04.2022.

Информация об авторах

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

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

Калинина Н.А., студент Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

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

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

Мазуров А.К., доктор геолого-минералогических наук, профессор отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

UDC 553.261:553.21:553.24.065:553.241.8

SIDERITE OF MARINE OOIDAL IRONSTONES OF BAKCHAR DEPOSIT AS PROXY OF SPECIFIC LITHOGENESIS

Maxim A. Rudmin¹,
rudminma@tpu.ru

Prokopi N. Maximov¹,
pnm1@tpu.ru

Natalia A. Kalinina¹,
kalininatalia58@gmail.com

Ekaterina A. Sinkina¹,
vea@tpu.ru

Alexey S. Ruban¹,
ruban@tpu.ru

Alexey K. Mazurov¹,
akm@tpu.ru

¹ National Research Tomsk Polytechnic University,
30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russia.

The relevance of the research. This article presents the study of formation conditions of siderite in the environment of the marine ironstones precipitation of the Bakchar deposit. The origin of marine ironstone deposits including relationships with other mineral deposits keeps discussed scientific issue long time. The formation of siderite in the environment of an ooidal ironstone deposition is poorly understood regarding the carbon and metals sources, mobilization and transportation, as well as the conditions and kinetics of carbonate precipitation.

The goal of the work was to study the origin and evolution of siderite as the key cement mineral of ooidal ironstones to assess the factors for the geological processes of deposit formation in the example of the Cretaceous-Paleogene Bakchar deposit in Western Siberia.

The methods: optical microscopy, petrographic analysis, scanning electron microscopy (SEM) with local energy dispersive analysis (EDS), microthermometric analysis, Raman spectroscopy and isotope mass spectrometry.

Results. Siderite in ooidal ironstones can be of two main variations that differ in morphology, chemical and isotopic composition, fluid inclusions due to different carbon sources and precipitation conditions. The first variety of siderite is formed due to the mobilization of hydrothermal methane fluids. The second one reflects the carbonate formation on the seabed. The authigenic mineral associations of cement in ironstones at thin intervals (from 2 to 6 m in thickness) mark the change of geochemical zones from methane through sulfide (sulphate-methane transition zone) to ferruginous (iron reduction zone). Layers with similar vertical zonation of in situ minerals, represented by the co-occurrence of siderite, phyllosilicates, hydrogoethite, and rare sulfides, are proximal zones that indicate periods of an intense exhalative of metal-bearing fluids.

Key words:

Siderite, ooidal ironstones, carbon sources, isotopic composition, fluid inclusions, Western Siberia.

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

- Kaufman A.J., Hayes J.M., Klein C. Primary and diagenetic controls of isotopic compositions of iron-formation carbonates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1990, vol. 54, no. 12, pp. 3461–3473.
- Klein C. Some Precambrian banded iron-formations (BIFs) from around the world: Their age, geologic setting, mineralogy, metamorphism, geochemistry, and origin. *American Mineralogist*, 2005, vol. 90, no. 10, pp. 1473–1499.
- Raiswell R., Reinhard C.T., Derkowski A., Owens J., Bottrell S.H., Anbar A.D., Lyons T.W. Formation of syngenetic and early diagenetic iron minerals in the late Archean Mt. McRae Shale, Hamersley Basin, Australia: new insights on the patterns, controls and paleoenvironmental implications of authigenic mineral formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, vol. 75, no. 4, pp. 1072–1087.
- Mozley P.S., Wersin P. Isotopic composition of siderite as an indicator of depositional environment. *Geology*, 1992, vol. 20, pp. 817–820.
- Vuillemin A., Wirth R., Kemnitz H., Schleicher A.M., Friese A., Bauer K.W., Simister R., Nomosatryo S., Ordoñez L., Ariztegui D., Henny C., Crowe S.A., Benning L.G., Kallmeyer J., Russell J.M., Bijaksana S., Vogel H. Formation of diagenetic siderite in modern ferruginous sediments. *Geology*, 2019, vol. 47, no. 6, pp. 540–544.
- Köhler I., Konhauser K.O., Papineau D., Bekker A., Kappler A. Biological carbon precursor to diagenetic siderite with spherical structures in iron formations. *Nature Communications*, 2013, vol. 4, no. 1, pp. 1–7.
- Mücke A. Chamosite, siderite and the environmental conditions of their formation in chamosite-type Phanerozoic ooidal ironstones. *Ore Geology Reviews*, 2006, vol. 28, no. 2, pp. 235–249.
- Tong X., Mänd K., Li Y., Zhang L., Peng Z., Wu Q., Li P., Zhai M., Robbins L.J., Wang C., Konhauser K.O. Iron and carbon isotope constraints on the formation pathway of iron-rich carbonates within the dagushan iron formation, North China Craton. *Minerals*, 2021, vol. 11, no. 1, pp. 1–20.
- Beukes N.J., Klein C., Kaufman A.J., Hayes J.M. Carbonate petrography, kerogen distribution, and carbon and oxygen isotope

- variations in an early Proterozoic transition from limestone to iron-formation deposition, Transvaal Supergroup, South Africa. *Economic Geology*, 1990, vol. 85, no. 4, pp. 663–690.
10. Tang D., Shi X., Jiang G., Wu T., Ma J., Zhou X. Stratiform siderites from the Mesoproterozoic Xiamaling Formation in North China: Genesis and environmental implications. *Gondwana Research*, 2018, vol. 58, pp. 1–15.
 11. 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.
 12. Franchi F., Rovere M., Gamberi F., Rashed H., Vaselli O., Tassi F. Authigenic minerals from the Paola Ridge (southern Tyrrhenian Sea): evidences of episodic methane seepage. *Marine and Petroleum Geology*, 2017, vol. 86, pp. 228–247.
 13. Bodin S., Rose J.C. Hydrocarbon-seep carbonates associated with Mesozoic environmental perturbations: example from the Lower Bajocian of Morocco. *Sedimentary Geology*, 2018, vol. 374, pp. 53–68.
 14. Smrzka D., Zwicker J., Misch D., Walkner C., Gier S., Monien P., Bohrmann G., Peckmann J. Oil seepage and carbonate formation: A case study from the southern Gulf of Mexico. *Sedimentology*, 2019, vol. 66, no. 6, pp. 2318–2353.
 15. Wang M., Li Q., Cai F., Liang J., Yan G., Wang Z., Sun Y., Luo D., Dong G., Cao Y. Formation of authigenic carbonates at a methane seep site in the middle Okinawa Trough, East China Sea. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2019, vol. 185, pp. 1–9.
 16. Smrzka D., Feng D., Himmler T., Zwicker J., Hu Y., Monien P., Tribouillard N., Chen D., Peckmann J. Trace elements in methane-seep carbonates: potentials, limitations, and perspectives. *Earth-Science Reviews*, 2020, vol. 208, pp. 1–24.
 17. Taylor K.G., Simo J.T., Yocum D., Leckie D. Stratigraphic significance of ooidal ironstones from the Cretaceous Western Interior Seaway: The Peace River Formation, Alberta, Canada, and the Castlegate Sandstone, Utah, U.S.A. *Journal of Sedimentary Research*, 2002, vol. 72, no. 2, pp. 316–327.
 18. Van Houten F.B., Arthur M.A. Temporal patterns among Phanerozoic oolitic ironstones and oceanic anoxia. *Geological Society Special Publication*, 1989, vol. 46, pp. 33–49.
 19. Rudmin M., Roberts A.P., Horng 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, no. 1, pp. 21–42.
 20. Young T.P. Phanerozoic ironstones: an introduction and review. *Geological Society Special Publications*, 1989, vol. 46, no. 1, pp. 9–25.
 21. Van Houten F.B., Bhattacharyya D.P. Phanerozoic oolitic ironstones – geologic record and facies model. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences. Annual Reviews*, 1982, vol. 10, no. 1, pp. 441–457.
 22. Heikoop J.M., Tsujita C.J., Risk M.J., Tomascik T., Mah A.J. Modern iron ooids from a shallow-marine volcanic setting: Mahengetang, Indonesia. *Geology*, 1996, vol. 24, no. 8, pp. 759–762.
 23. Stuesson U., Heikoop J.M., Risk M.J. Modern and Palaeozoic iron ooids – a similar volcanic origin. *Sedimentary Geology*, 2000, vol. 136, no. 1, pp. 137–146.
 24. 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. 1–9.
 25. Allen G.D., Laurier D., Thouvenin J. Etude sedimentologique du delta de la Mahakam. *Compagnies Francoises des Petroles. Notes et Memoire*, 1979, vol. 15, 156 p.
 26. Sheu D.D., Presley B.J. Formation of hematite in the euxinic Orca Basin, northern Gulf of Mexico. *Marine Geology*, 1986, vol. 69, no. 3–4, pp. 309–321.
 27. Castano J.R., Garrels R.M. Experiments on the deposition of iron with special reference to the Clinton iron ore deposits. *Economic Geology*, 1950, vol. 45, no. 8, pp. 755–770.
 28. Huber N.K., Garrels R.M. Relation of pH and oxidation potential to sedimentary iron mineral formation. *Economic Geology*, 1953, vol. 48, no. 5, pp. 337–357.
 29. Strakhov N.M. Zhelezorudnye fatsii i ikh analogi v istorii Zemli. Opyt istoriko-geograficheskogo analiza protsessa osadkoobra-zovaniya [Iron ore facies and their analogues in the Earth's history: experience of historical-geographical analysis of sedimentary processes]. *Trudy GIN AN SSSR. Geologicheskaya seriya*, 1947, vol. 73, no. 22, pp. 261–267.
 30. Formozova L.N. Zheleznye rudy Severnogo Priaralya [Iron Ores in the Northern Aral Region]. *Trudy GIN AN SSSR. Geologicheskaya seriya*, 1959, vol. 20, 444 p.
 31. Shnyukov E.F., Naumenko P.I., Kutnii V.A., Sobolevskii Yu.V. O rudonosnosti yugo-vostoka Kerchenskogo poluostrova [On the ore content of the southeast of the Kerch Peninsula]. *Geologicheskii zhurnal*, 1976, vol. 36, no. 2, pp. 48–58.
 32. Kholodov V.N. Elisional processes and salt tectonics: Communication 1. Catagenetic transformations in saliferous sequences. *Lithology and Mineral Resources*, 2013, vol. 48, no. 4, pp. 267–284.
 33. Kholodov V.N., Golubovskaya E. V., Nedumov R.I. Origin and prospects of the Cimmerian iron ore basin in Ukraine and Russia. *Lithology and Mineral Resources*, 2014, vol. 49, no. 5, pp. 359–380.
 34. Kholodov V.N., Nedumov R.I., Golubovskaya E.V. Facies types of sedimentary iron ore deposits and their geochemical features: Communication 1. Facies groups of sedimentary ores, their lithology, and genesis. *Lithology and Mineral Resources*, 2012, vol. 47, no. 6, pp. 447–472.
 35. Pavlov D.I., Gorzhevskiy D.I., Goleva G.A., Kalinko M.K., Kartsev A.A., Lipayeva A.V. Conjunction of ore- and oil-forming systems in sedimentary basins and the prediction of ore deposits. *International Geology Review*, 1991, vol. 33, no. 8, pp. 822–829.
 36. Kimberley M.M. Exhalative origins of iron formations. *Ore Geology Reviews*, 1989, vol. 5, no. 1–2, pp. 13–145.
 37. 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.
 38. Stuesson U. Lower Palaeozoic iron oolites and volcanism from a Baltoscandian perspective. *Sedimentary Geology*, 2003, vol. 159, no. 3–4, pp. 241–256.
 39. Todd S.E., Pufahl P.K., Murphy J.B., Taylor K.G. Sedimentology and oceanography of Early Ordovician ironstone, Bell Island, Newfoundland: ferruginous seawater and upwelling in the Rheic Ocean. *Sedimentary Geology*, 2019, vol. 379, pp. 1–15.
 40. Matheson E.J., Pufahl P.K. Clinton ironstone revisited and implications for Silurian Earth system evolution. *Earth-Science Reviews*, 2021, vol. 215, pp. 103527.
 41. Pufahl P.K., Squires A.D., Murphy J.B., Quesada C., Lokier S.W., Alvaro J.J., Hatch J. Ordovician ironstone of the Iberian margin: coastal upwelling, ocean anoxia and Palaeozoic biodiversity. *Depositional Record*, 2020, vol. 6, no. 3, pp. 581–604.
 42. 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.
 43. 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*, 2020, vol. 9, no. 1, pp. 1–21.
 44. Pavlov D.I., Postelnikov E.S. K voprosu ob istochnike rudnogo veshchestva Angaro-Pitskogo basseina osadochnykh rud zheleza [On the issue of the source of the ore substance for the Angara-Pita basin of sedimentary iron ores]. *Lithology and Mineral Resources*, 1980, vol. 6, pp. 3–22.
 45. Belous N.Kh., Nikolaeva I.V., Kazanskii Yu.P., Babin A.A., Klyarovskii V.M., Berdnikov A.P., Yushin V.I., Nagorskii M.P., Dyakonova N.D., Vdovin V.V. Zapadno-Sibirskii zhelezorudnyi bassein [The Western-Siberian iron ore basin]. Novosibirsk, SO RAN Publ., 1964. 448 p.
 46. Nikolaeva I.V. Bakcharskoe mestorozhdenie oolitovykh zheleznykh rud [Bakchar oolitic iron ore deposit]. Novosibirsk, SO RAN Publ., 1967. 134 p.
 47. Mazurov A.K., Boyarko G.Yu., Emeshev V.G., Komarov A.V. Prospects for the development of the Bakchar iron ore deposit, Tomsk region. *Rudy i metally*, 2006, vol. 2, pp. 64–70. In Rus.
 48. Rudmin M.A., Mazurov A.K., Reva I.V., Stebletsov M.D. Prospects of integrated development of Bakchar iron deposit (Western Siberia, Russia). *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University, Geo Assets Engineering*, 2018, vol. 329, no. 10, pp. 85–94. In Rus.

49. Surkov V.S. Neogene evolution of the young Ural-Siberian platform. *Geologiya i Geofizika*, 2002, vol. 43, no. 8, pp. 754–761.
50. Lebedeva N.K., Kuzmina O.B., Sobolev E.S., Khazina I.V. Stratigraphy of Upper Cretaceous and Cenozoic deposits of the Bakchar iron ore deposit (southwestern Siberia): new data. *Stratigraphy and Geological Correlation*, 2017, vol. 25, no. 1, pp. 76–98.
51. Podobina V.M., Kseneva T.G. Upper Cretaceous zonal stratigraphy of the West Siberian Plain based on foraminifera. *Cretaceous Research*, 2005, vol. 26, no. 1, pp. 133–143.
52. 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.
53. Belousov P.E., Chupalenkov N.M., Rudmin M.A., Krupskaya V.V. Glauconite deposits of Russia: geological position, condition of formation and prospects for development. *Lithology and Mineral Resources*, 2022, vol. 3, pp. 270–285. In Rus.
54. Rudmin M., Banerjee S., Mazurov A., Makarov B., Martemyanov D. Economic potential of glauconitic rocks in Bakchar deposit (S-E Western Siberia) for alternate potash fertilizer. *Applied Clay Science*, 2017, vol. 150, pp. 225–233.
55. 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*, 2019, vol. 10, no. 11, pp. 1–16.
56. Lin Q., Wang J., Algeo T.J., Sun F., Lin R. Enhanced framboidal pyrite formation related to anaerobic oxidation of methane in the sulfate-methane transition zone of the northern South China Sea. *Marine Geology*, 2016, vol. 379, pp. 100–108.
57. Van Dongen B.E., Roberts A.P., Schouten S., Jiang W.-T., Florindo F., Pancost R.D. Formation of iron sulfide nodules during anaerobic oxidation of methane. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, vol. 71, no. 21, pp. 5155–5167.
58. Xu T., Bei K., Tian H., Cao Y. Laboratory experiment and numerical simulation on authigenic mineral formation induced by seabed methane seeps. *Marine and Petroleum Geology*, 2017, vol. 88, pp. 950–960.
59. Roberts A.P. Magnetic mineral diagenesis. *Earth-Science Reviews*, 2015, vol. 151, pp. 1–47.
60. Lu Y., Yang X., Lin Z., Sun X., Yang Y., Peckmann J. Reducing microenvironments promote incorporation of magnesium ions into authigenic carbonate forming at methane seeps: Constraints for dolomite formation. *Sedimentology*, 2021, vol. 68, no. 7, pp. 2945–2964.
61. Liu C., An X., Algeo T.J., Munnecke A., Zhang Y., Zhu T. Hydrocarbon-seep deposits in the lower Permian Angie Formation, Central Lhasa Block, Tibet. *Gondwana Research*, 2021, vol. 90, pp. 258–272.
62. Whiticar M.J. Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane. *Chemical Geology*, 1999, vol. 161, no. 1–3, pp. 291–314.
63. Stakes D.S., Orange D., Paduan J.B., Salamy K.A., Maher N. Cold-seeps and authigenic carbonate formation in Monterey Bay, California. *Marine Geology*, 1999, vol. 159, no. 1–4, pp. 93–109.
64. Zhu B., Ge L., Yang T., Jiang S., Lv X. Stable isotopes and rare earth element compositions of ancient cold seep carbonates from Enza River, northern Apennines (Italy): Implications for fluids sources and carbonate chimney growth. *Marine and Petroleum Geology*, 2019, vol. 109, pp. 434–448.
65. Burisch M., Gerdes A., Walter B.F., Neumann U., Fettel M., Markl G. Methane and the origin of five-element veins: mineralogy, age, fluid inclusion chemistry and ore forming processes in the Odenwald, SW Germany. *Ore Geology Reviews*, 2017, vol. 81, pp. 42–61.
66. Gao J., He S., Zhao J., Yi J. Geothermometry and geobarometry of overpressured lower Paleozoic gas shales in the Jiaoshiba field, Central China: Insight from fluid inclusions in fracture cements. *Marine and Petroleum Geology*, 2017, vol. 83, pp. 124–139.
67. Beeskov B., Rankin A.H., Murphy P.J., Treloar P.J. Mixed CH₄-CO₂ fluid inclusions in quartz from the South Wales Coalfield as suitable natural calibration standards for microthermometry and Raman spectroscopy. *Chemical Geology*, 2005, vol. 223, no. 1–3, pp. 3–15.

Received: 12 April 2022.

Information about the authors

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

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

Natalia A. Kalinina, student, National Research Tomsk Polytechnic University.

Ekaterina A. Sinkina, Cand. Sc., associate professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Alexey S. Ruban, Cand. Sc., associate professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Alexey K. Mazurov, Dr. Sc., professor, National Research Tomsk Polytechnic University.