

УДК 553.08:553.21:553.31

МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКАЯ СПЕЦИФИКА ООИДОВЫХ ЖЕЛЕЗНЯКОВ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Калинина Наталья Андреевна¹,
nak58@tpu.ru

Рудмин Максим Андреевич¹,
rudminma@tpu.ru

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

Актуальность. Гипотезы формирования ооидовых железняков остаются дискуссионными на протяжении долгого времени. В рамках данной работы предполагается, что изучение вещественного состава ооидовых железняков из областей с явной фиксируемой или доказанной вулканической и гидротермальной активностью позволит понять природу ооидовых железняков.

Цель: изучение минерального и химического состава ооидовых железняков гидротермального месторождения Вани (о. Милос, Кикладский архипелаг) для оценки влияния гидротермальных растворов на особенности их вещественного состава.

Методика исследования включала оптическую микроскопию (петрографический анализ), рентгенофлуоресцентный анализ, сканирующую электронную микроскопию с локальным рентгеноспектральным энергодисперсионным анализом, рентгенодифракционный анализ, просвечивающую электронную микроскопию и масс-спектрометрию с индуктивно связанной плазмой.

В результате исследования были определены текстурно-структурные особенности и получена минералого-геохимическая характеристика ооидовых железняков из гидротермального марганцевого месторождения Вани (Греция).

Выводы. На основе полученных данных в изучаемом разрезе месторождения Вани (Греция) выделены породы трех литотипов, различающихся текстурно-структурными и минералогическими характеристиками: два хемогенных (оксидные марганцевые породы, ооидовые железные руды) и один вулканогенно-обломочный (глауконитовый песчаник). Судя по геолого-структурному положению и геохимическим особенностям, предполагается, что основным источником металлов для железняков являются гидротермальные растворы. Двухактное внедрение гидротермальных растворов в толщу песчаников способствовало формированию железистых минералов в две стадии, которые различаются примесными элементами. Ооидовые железняки обогащены редкоземельными элементами, относительно остальных литотипов, что обусловлено высокой сорбционной способностью гидроокислов железа (гетита и лепидокрокита) в условиях осаждения металлов. Основная масса редких земель концентрируется в минеральных формах (арсенатах), представленных включениями в кортексе ооидов. Источники редкоземельных элементов – гидротермальные растворы и денудированные толщи вулканического аппарата.

Ключевые слова:

ооидовые железняки, железистые ооиды, железистые пизоиды, гидротермальное месторождение, генезис, источники металлов, геохимия, минералы, литотипы.

Введение

Ооидовые железняки – это особые бескремнистые, песчано-глинистые или смешанные песчано-карбонатные породы, содержащие более 5 % железистых ооидов и более 15 % валового железа [1, 2]. Месторождение ооидовых железняков интересны как объекты для геохимических, петрографических, седиментологических и стратиграфических исследований. В настоящий момент существует несколько гипотез как об источниках железа, так и о механизмах формирования ооидов в морских железняках. Классическая теория предполагает интенсивный привнос в зону осадкообразования рудного вещества с выветриваемых магматических и метаморфических провинций континентального обрамления морских бассейнов реками или подземными водами [1, 3–9]. Однако ряд исследователей рассматривает связь ооидовых железняков с металлонасыщенной флюидной активностью [10–17]. Согласно данной теории источником металлов служат восходящие гидротермальные флюиды, которые, проходя через отложения, смешиваются с более холодной морской водой вблизи или выше

границы между придонной морской водой и осадком [18–21]. Данные условия способствовали быстрой иммобилизации выносимого газовой-жидкими флюидами железа в виде окси-гидрооксидов, филлосиликатов [22], реже карбонатов и сульфидов. Подобный механизм наблюдается в редких современных морских отложениях, где накапливаются ооидовые железняки (о. Панарья, Италия; о. Махенгетанг, Индонезия) за счёт флюидной разгрузки через донный осадок, фиксируемой *in situ* [13, 14, 23]. В данной работе приводятся результаты исследования относительно редких проявлений геологически «молодых» залежей ооидовых железняков (верхний плиоцен) среди марганцевого гидротермального месторождения Вани [24–26], локализованного в практически недеформированных и неметаморфизованных вулканогенно-обломочных толщах.

Цель исследования заключается в выявлении минералого-геохимических особенностей ооидовых железняков, сформированных за счёт гидротермальной активности, для расширения представлений о влиянии флюидной нагрузки на накопления крупных залежей морских железных руд более древнего возраста.

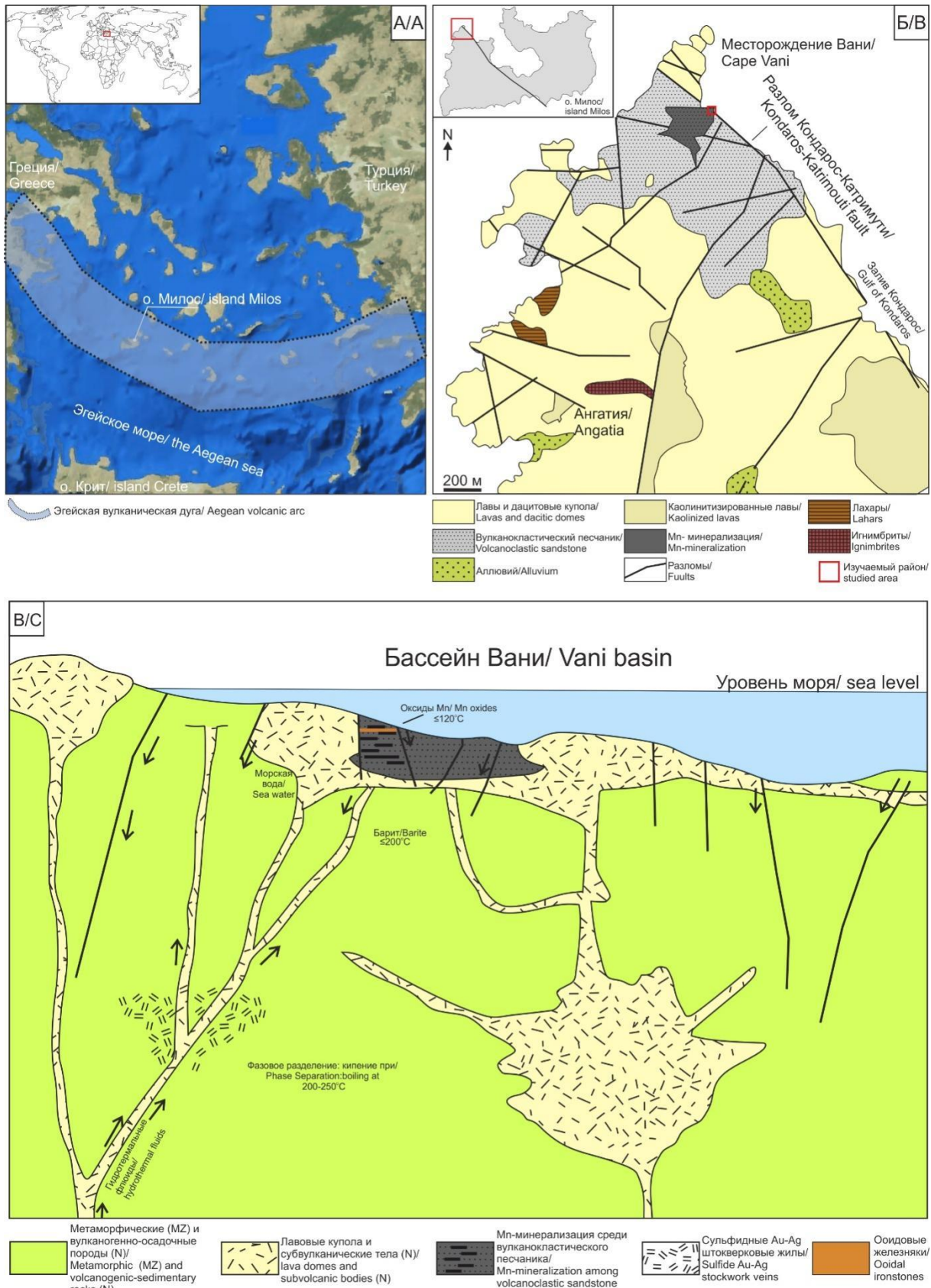


Рис. 1. (А) обзорная схема расположения острова Милос (на основе Google-map) с контуром Эгейской островной дуги по данным [25], (Б) геологическая схема бассейна Вани с обозначением изучаемого района, составленная по данным [26], (В) схематическая модель формирования рудных залежей бассейна Вани в виде разреза по [39]

Fig. 1. (A) overview map of the location of the Milos Islands (based on Google-map) with the contour of the Aegean island arc according to [25], (B) geological scheme of the location of Vani basin according to [26], (C) schematic model of the formation of Vani basin ore occurrences according to [39]

Геологическая характеристика

Архипелаг Милос – важнейший вулканический центр Эгейской дуги с точки зрения количества и разнообразия вулканических продуктов [24]. Эта вулканическая дуга представляет собой пояс преимущественно известково-щелочных вулканических центров (Сусаки, Эгина, Метана, Порос, Милос, Санторини, Кос и Нисирос), расположенных над падающей на север зоной Беньофа [27]. Вулканическая дуга образовалась в результате сближения Африканской и Европейской плит [28]. Плиоцен-четвертичная вулканическая активность привела к формированию высокотемпературного геотермального поля на о. Милос [29]. Напряженный тектонический режим привел к образованию обширных разломов, которые стимулировали вулканическую активность и циркуляцию геотермальных флюидов [30]. Интенсивная гидротермальная активность на о. Милос привела к формированию различных гидротермальных месторождений цветных, драгоценных и черных металлов: Au-Ag Профитис Илиас [31, 32] и Чондро Воуно [31, 33]), Pb-Zn-Ag-Ba Триада-Галана [31, 34] и Кондарос-Катсимути [31], и Mn-Ba Вани [24]. Месторождение Вани представляет собой пластовое гидротермальное месторождение марганца, обогащенное Ba, Pb, Zn, As, Sb и W, находящееся в Греции на острове Милос [24]. Бассейн Вани образовался в результате крупного пирокластического извержения и отложения относительно мощного слоя пирокластического материала [24].

Остров Милос разделен на восточную и западную часть активным тектоническим блоком, созданным главными разломами северо-западного простирания [27]. Разлом Вромолимни-Кондарос отмечает границу западной части и пересекается серией разломов на юге [27].

Бассейн Вани расположен на севере западного блока о. Милос (рис. 1, Б) и сложен гидротермально измененными куполами и потоками дацитовых лав, которые имеют возраст от верхнего до нижнего плиоцена [24]. Вулканокластическая осадочная толща бассейна Вани минерализована оксидами марганца и баритом до 35–40 % [24]. Купола лав, расположенные примерно в 50 м к северо-западу от бассейна, рассечены барит-кварц-халцедоновыми жилами, содержащими оксиды марганца и железа и в меньшем количестве сульфиды [35].

В центральной части бассейна расположены два основных горизонта песчаников, разделенных слоем конгломератов мощностью около 0,3 м. Вулканокластические песчаники верхнеплиоценового возраста являются основными вмещающими породами и представлены пирокластическим материалом. Нижний горизонт представляет собой сильно окремненные породы, которые пронизаны марганцевой минерализацией. Верхний горизонт состоит из аргиллизированных и сильно ожелезненных отложений и расчленяется (рис. 2, А) на нижнюю (зеленая) и верхнюю толщи (белая) [24]. Нижняя толща мощностью до двух метров расположена над слоем марганцевых по-

род и представлена глауконитовым песчаником. Над ним залегает осветлённая толща (рис. 2, А, Б) мощностью до 6 м, представленная песчаниками с кварцевым цементом [24], среди которых локализованы железняки (рис. 2, А, Б), местами в ассоциации с марганцево-бариевыми пластами [25, 26, 36–38].

Формирование месторождения Вани происходило в несколько этапов. Первый этап – подводный вулканизм, сопровождающийся формированием дацитовых куполов и лав. Вслед за этим существовал длительный пирокластический эпизод, сопровождающийся отложением толстого слоя пирокластического материала. Накопление и литификация пирокластического материала привела к формированию вулканопластического песчаника с развитием вертикальных трещин, по которым впоследствии могли подниматься гидротермальные растворы [24, 39]. Второй этап – просачивание гидротермальных растворов через слаболитифицированные и трещиноватые песчаники, сопровождающееся осаждением новых минералов (мараганцевых, железистых и сульфатных). Внедрение гидротерм было двухактным [24, 39]. Третий этап характеризуется тектоническим поднятием бассейна и новым внедрением гидротермальных растворов [24].

Материалы и методы

В работе исследовались открытые обнажения коренных пород верхнего горизонта марганцевого месторождения Вани (рис. 1; о. Милос, Греция). Двенадцать штучных образцов были отобраны из шести слоёв мощностью 0,5...1,5 м видимо различных литотипов в репрезентативном обнажении (рис. 2, А; С 36°44'48", В 24°21'15") у северо-восточного утёса вблизи заброшенной штольни месторождения. Обнажение выбрано по наличию двух пластов ооидовых железняков. Видимая мощность коренных выходов составляет около 7 м.

Отобранные пробы представлены ооидовыми железняками и перекрывающими породами. Вещественный состав руд и пород изучался при помощи оптической микроскопии (петрографический анализ), рентгенофлуоресцентного анализа (РФА), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с локальным рентгеноспектральным энергодисперсионным анализом (ЭДС), рентгенодифракционного анализа (РДА), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС).

Петрографический анализ проводился на микроскопе Olympus BX53F с целью изучения минерального состава и текстурно-структурных особенностей пород и руд. Сканирующая электронная микроскопия проводилась на полированных шлифах с использованием сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA 3 SBU, оснащенного энергодисперсионным детектором OXFORD X-Max 50. Ускоряющее напряжение основной СЭМ съёмки составляло 20 кВ при силе зондирующего тока 3,5–12,2 нА.

Определение валового минерального состава, идентификация глинистых минералов и количествен-

ный анализ минералов выполнялись с использованием порошкового рентгенодифракционного анализа. Пробы были высушены, затем раздроблены в щековой дробилке и далее перетёрты в мельнице до состояния порошка (пудры, размер частиц не более 10 мкм). Глинистая фракция (менее 2 мкм) для всех образцов была получена последовательными процедурами: дезинтеграция, дисперсия обломков в ультразвуковой ванне, создание суспензии, удалением терригенной части (кварц, ПШ). Далее полученная суспензия выстаивалась в столбе дистиллированной воды от 8 до 16 часов (согласно закону Стокса и с оценкой скорости осаждения частиц оператором), верхняя, не осевшая часть суспензии отбивалась на центрифуге (3000 об.) и отправлялась на анализ. Диаграммы записывались на дифрактометре Rigaku Ultima IV с Cu K α 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°. Глинистая фракция снималась в трех состояниях: сухом, насыщенном органической жидкостью (этиленгликолем) и после нагрева/прокаливания при температуре 550 °С для идентификации филлосиликатов. В целом все процедуры выполнялись согласно общепринятым рекомендациям [40]. Количественный расчет выполнялся по методу Ритвелда [41]. Средняя погрешность метода составляла 1 %. Акцессорные минералы в расчетах не учитывались и, вероятно, составляют валовую долю менее 0,5 %.

Для определения минерального состава кортекса ооидов использовался метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), который проводился с использованием просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM-2100F. ПЭМ-снимки были получены в просвечивающем режиме. Капля глинистой суспензии высушивалась на медной сетке (300 ячеек, 3,05 мм в диаметре), покрытой углеродной пленкой, перед ее исследованием на ПЭМ при ускоряющем напряжении 200 кВ. ПЭМ выполнялась в ЦКП НМНТ ТПУ, поддержанного проектом Минобрнауки России № 075-15-2021-710.

Для изучения валового химического состава использовались методы РФА и ИСП-МС. Методом РФА были определены содержания основных оксидов пород и руд (Fe₂O₃ (общ), SiO₂, Al₂O₃, Na₂O, MgO, P₂O₅, K₂O, CaO, TiO₂, MnO) в порошкообразных образцах с помощью рентгенофлуоресцентного микроанализатора HORIBA XGT 7200. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой проводилась с целью определения концентрации микроэлементов, в том числе редкоземельных элементов. Исследования были выполнены с использованием масс-спектрометра ELAN DRC-e. Для анализа навеска аналитической пробы весом около 0,5 г сплавлялась при 1050 °С в течение 15 минут при использовании смеси LiBO₂/Li₂B₄O₇ (0,8 г) в качестве текучего агента. Стеклоподобные шарики растворялись в растворе 5:4:1.5 HF, HNO₃ и HClO₄ при 120 °С в платиновом тигле в течение 6 часов. Жидкому экстракту давали испариться при

160 °С. После этого остаток пробы растворялся в 10 мл 5М раствора HNO₃, фильтровался и анализировался на концентрации микроэлементов.

Результаты

Петрографические особенности

В изучаемом разрезе верхнего горизонта месторождения Вани (рис. 2) на основе текстурно-структурных особенностей и минерального состава выделены два хомогенных (марганцевый и железистый) и один вулканогенно-обломочный литотип (рис. 2, 3).

Марганцевый литотип представляет собой оксидную марганцевую руду, состоящую из обломков вулканических пород, связанных голландит-коронадитовым цементом. Цемент преимущественно базальный, реже поровый, смесь голландита и коронадита. Текстуры руд неоднородные, пятнистые (рис. 4, Б) и микрослоистые (рис. 4, А). Отдельные участки пород (пятна или микрослои) отличаются соотношением терригенных и аутигенных компонентов. Обломочный материал представлен калиевым полевым шпатом (КПШ). Обломки преимущественно полуугловатые, размер обломков выдержанный, в среднем составляет 0,2–0,3 мм.

Ооидовые железняки состоят из аутигенных и аллотигенных компонентов, характеризуются пизоидово-ооидовой структурой. Аутигенные подразделяются на форменные элементы и цемент. Форменные элементы сложены оксидами железа и представлены преимущественно ооидами и пизоидами, реже встречаются прото-ооиды и пелоиды (рис. 4, В, Г). Обломочный материал железняков не сортирован и представлен КПШ. Размер обломков от 0,1...0,2 до 4 мм. Цемент железняков поровый, марганцево-железистый, сложен оксидами железа (гетит) и марганца (коронадит и голландит).

Ооиды – это минеральные сферические образования размером не более 2 мм в диаметре, обладающие концентрически-зональным строением [1]. Пизоиды – зёрна, схожие структурно с ооидами, но размерами больше 2 мм в диаметре [1]. В изучаемых сфероидеях отмечаются трещины, параллельные ламелиям (рис. 3), заполненные марганцевой минерализацией (коронадитом и голландитом). Прото-ооиды представляют собой ооиды, состоящие из нескольких концентрических слоев, и генетически являются ранними формами ооидов [6, 42]. Пелоиды отличаются однородным внутренним строением и размерами, так же как и ооиды, не более 2 мм в диаметре [1].

Вулканогенно-обломочные породы представлены мелко-среднезернистым полевошпатовым песчаником с глауконитовым матриксом. Размер обломочной фракции – 0,1...0,3 мм. Обломки полуокатанные. В составе пород присутствует барит (до 15–50 %). Барит образует отдельные слои и выполняет пустоты и прожилки пород. Текстура песчаника неоднородная, прожилковая (рис. 4, Д) или микрослоистая (рис. 4, Е).

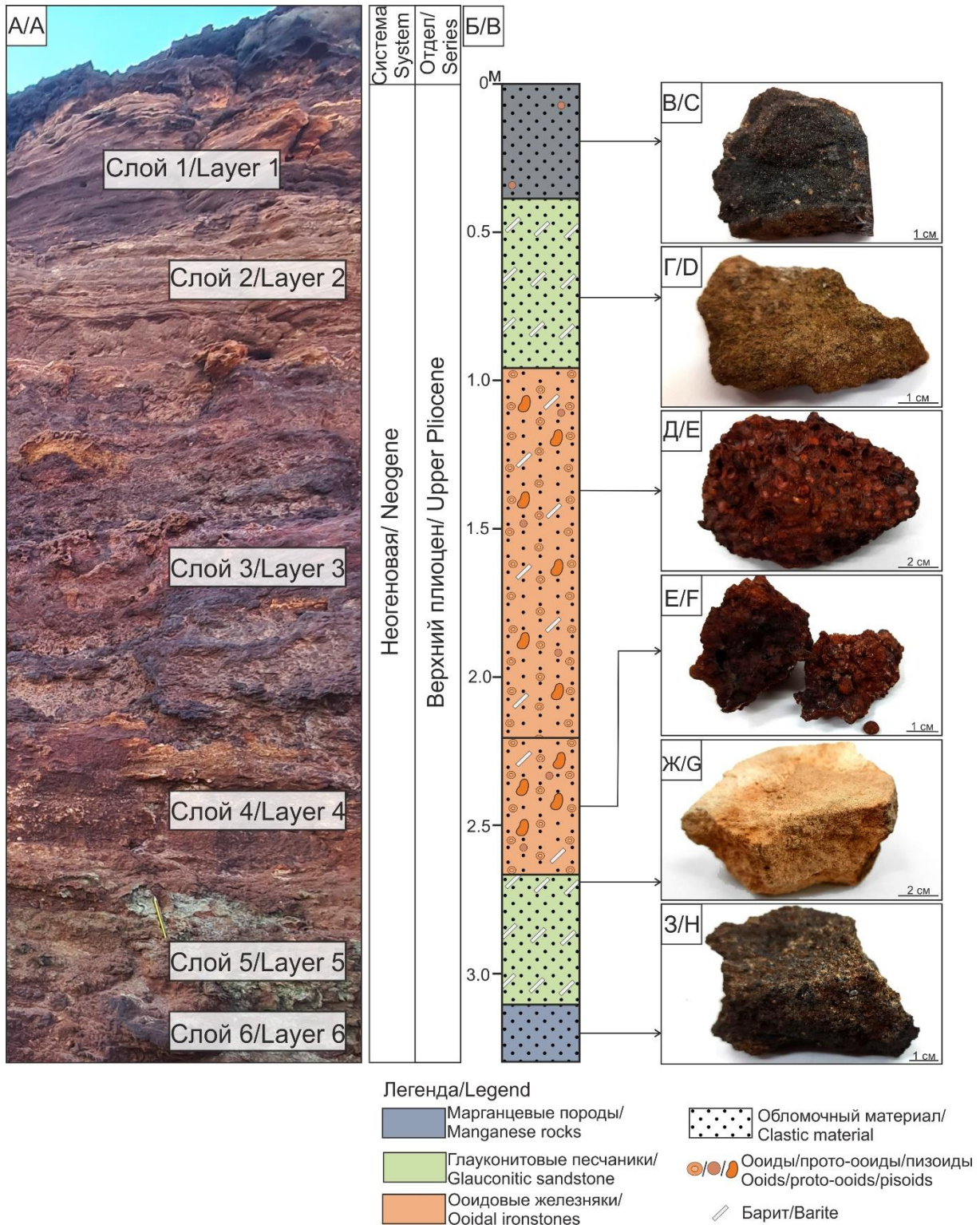


Рис. 2. (А) обнажение коренных пород верхнего горизонта марганцевого месторождения Вани; (Б) стратиграфическая колонка разреза; (В–З) фото репрезентативных образцов: (В) микрослоистая оксидная марганцевая руда; (Г) микрослоистый глауконитовый песчаник; (Д, Е) ооидовый железняк с железомарганцевым цементом и высокой долей пизоидов; (Ж) глауконитовый песчаник с трещинами, выполненными баритом; (З) пятнистая марганцевая руда

Fig. 2. (A) studied outcrop of the upper horizon with ooidal ironstones of the Vani manganese deposit; (B) schematic lithological column; (C–H) photo of representative samples: (C) micro-laminated manganese rock; (D) micro-laminated glauconite sandstone; (E, F) ooidal ironstone with ferromanganese cement and a high proportion of pisoids; (G) glauconite sandstone with barite; (H) manganese rock

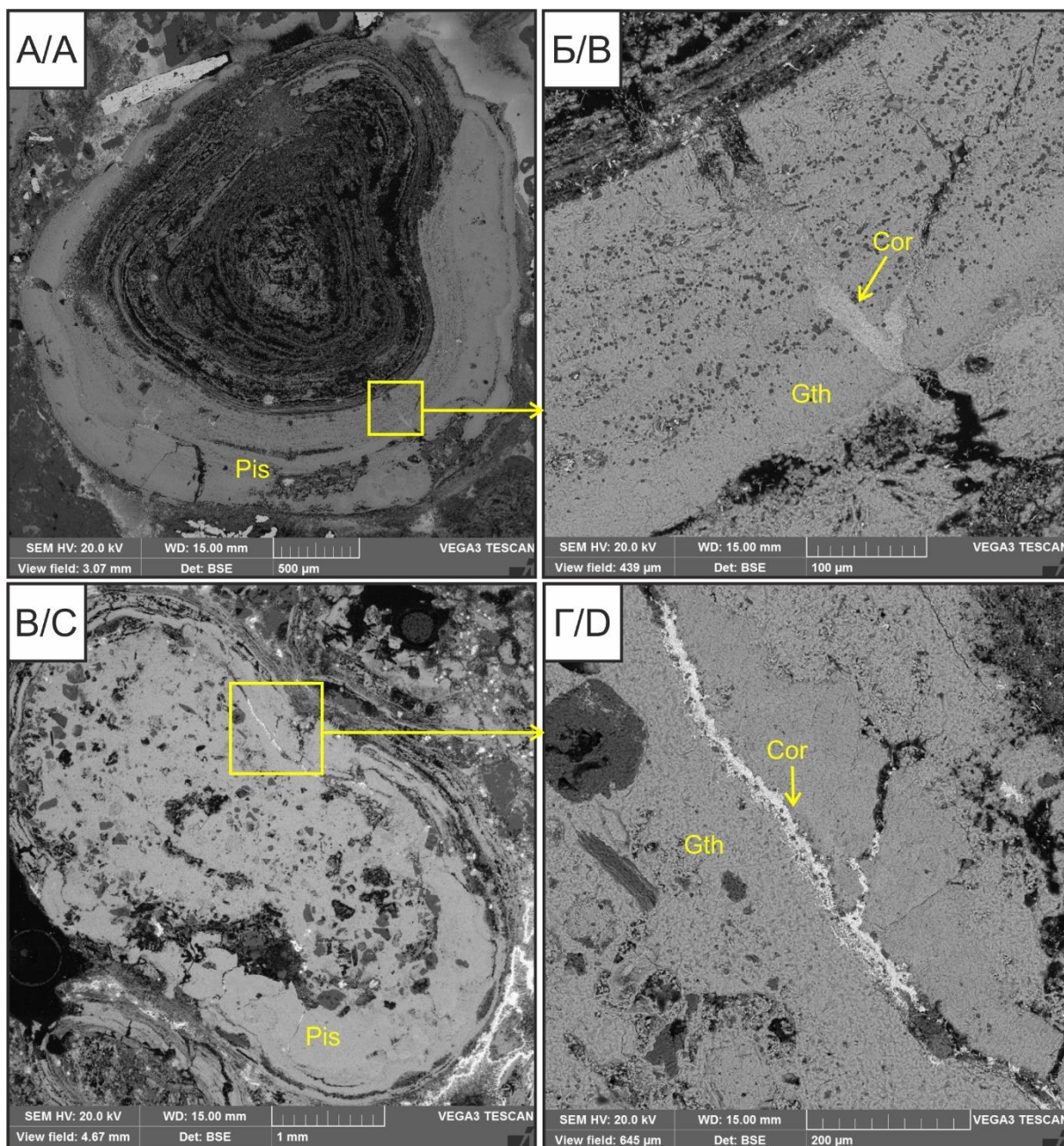


Рис. 3. Трещинки в пизоидах, выполненные коронадитом. *Pis* – пизоид, *Gth* – гетит, *Cor* – коронадит
Fig. 3. Cracks in pisoids made by coronadite. *Pis* – pisoid, *Gth* – goethite, *Cor* – coronadite

Минеральный состав

Минеральный состав исследуемых пород различается в зависимости от литотипа. В минеральном составе принимают участие аутигенные и терригенные минералы. Аутигенные минералы представлены марганцевыми, железистыми минералами и баритом. Вероятно, гидротермальная переработка толщ способствовала образованию вторичных (глинистых) минералов. На рентгеновских дифрактограммах (рис. 5) изучаемых пород проявляются базальные рефлексы гетита (4,9 Å), гематита (2,7 Å), коронадита (3,14 Å), голландита (3,5 Å), барита (3,9 Å), глауконита (10,1 Å), каолинита (7,17 Å) и смектита (14,3 Å).

Железистые минералы являются основными минералами железняков, а также входят в состав марган-

цевых пород. Железистые минералы образуют сфериды (рис. 7, А–В) или входят в состав цемента пород. Кортес ооидов состоит из гетита и лепидокрокита (рис. 6), с преобладанием первого. Гетит образует кристаллы размером 65–85 нм различной морфологии: таблитчатые, изометричные, реже короткопризматические кристаллы (рис. 6, А, Б). Лепидокрокит встречается в виде хаотично расположенных пластинчатых, листоватых, чешуйчатых кристаллов размером 57–100 нм в длину (рис. 7, Г). При детальном изучении ооидов в их составе обнаружен гипергенный галит (рис. 7, И). Минерал встречается в виде натечных масс с хорошо различимыми кубическими кристаллами. Пелоиды отличаются более простым минеральным составом и сложены гетитом или гематитом.

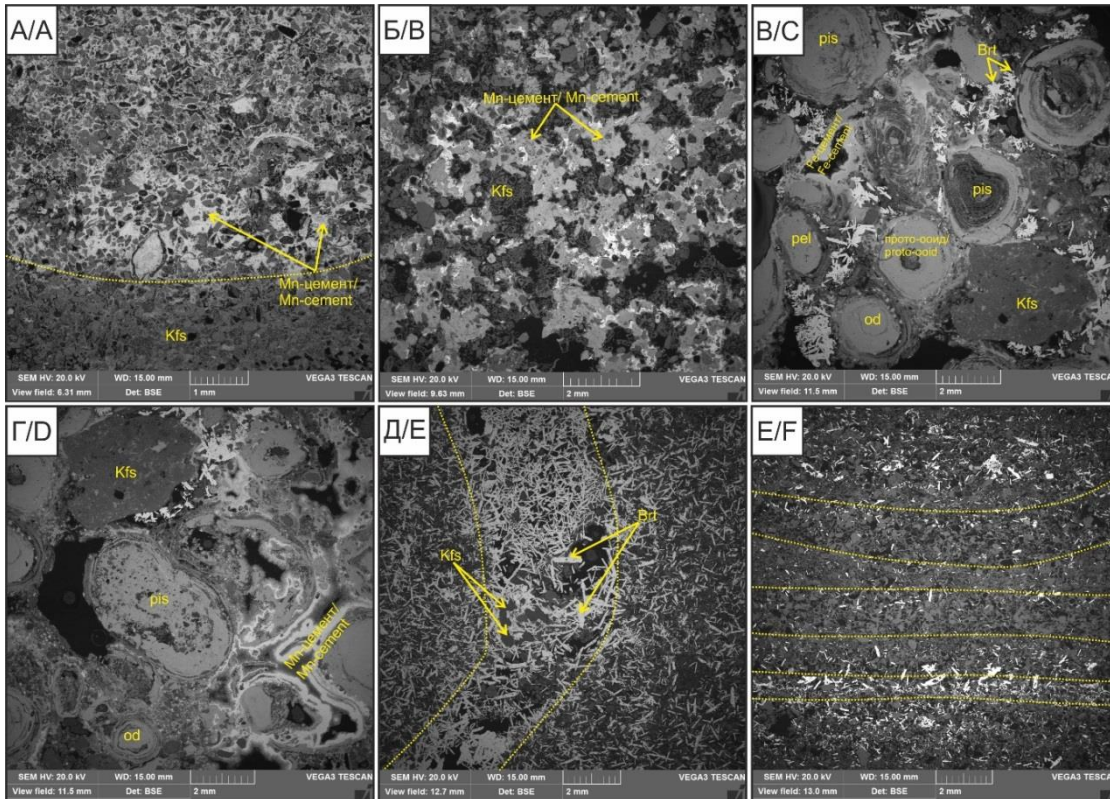


Рис. 4. СЭМ-снимки литотипов месторождения Вани. (А–Г) хемогенные литотипы: (А, Б) марганцевые породы; (В, Г) ооидовые железняки; (Д, Е) кластический литотип. Желтая пунктирная линия показывает границу микрослоев (А, Е) и минерализованных трещин (Д); Brt – барит, Kfs – калиевый полево шпат

Fig. 4. SEM images of structures for lithotypes. (A–D) chemogenic lithotypes: (A, B) manganese rock; (C, D) ooidal ironstone; (E, F) clastic lithotype. The yellow dotted line shows the boundary of microlayers (A, F) and mineralized fractures (E); Brt – barite, Kfs – potassium feldspar

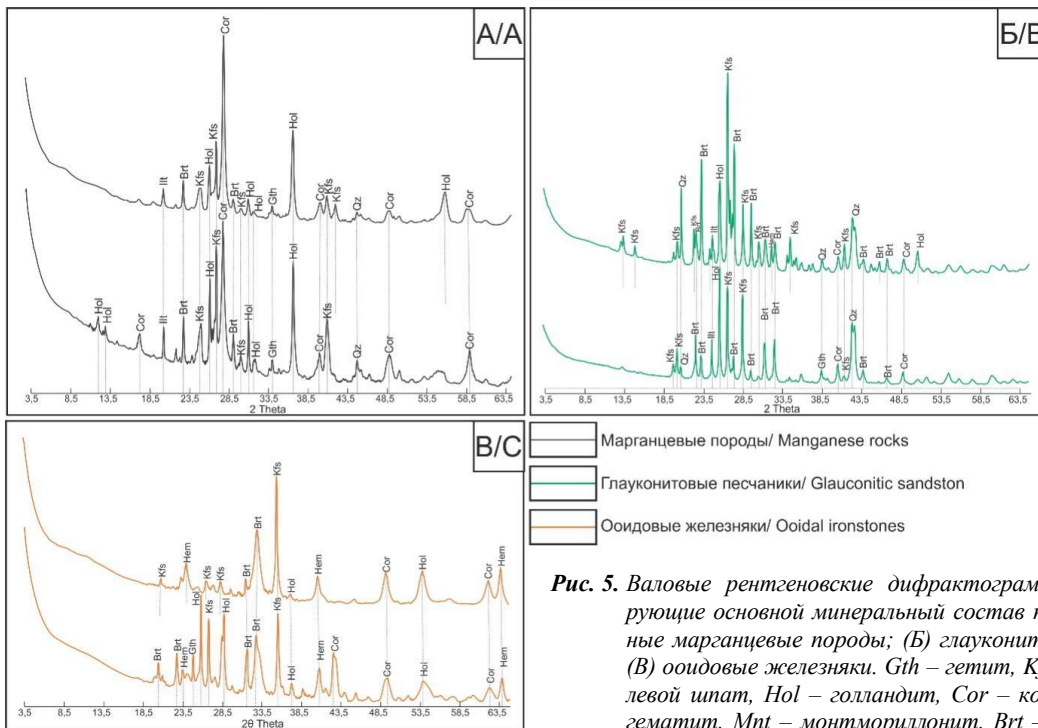


Рис. 5. Валовые рентгеновские дифрактограммы, демонстрирующие основной минеральный состав пород: (А) оксидные марганцевые породы; (Б) глауконитовые песчаники; (В) ооидовые железняки. Gth – гетит, Kfs – калиевый полево шпат, Hol – голландит, Cor – коронадит, Hem – гематит, Mnt – монтмориллонит, Brt – барит, Ill – иллит, Qz – кварц

Fig. 5. X-ray diffraction patterns showing the bulk mineral composition of the rocks: (A) oxide manganese rocks; (B) glauconite sandstones; (C) ooidal ironstone. Gth – goethite, Kfs – potassium feldspar, Hol – hollandite, Cor – coronadite, Hem – hematite, Mnt – montmorillonite, Brt – barite, Ill – illite, Qz – quartz

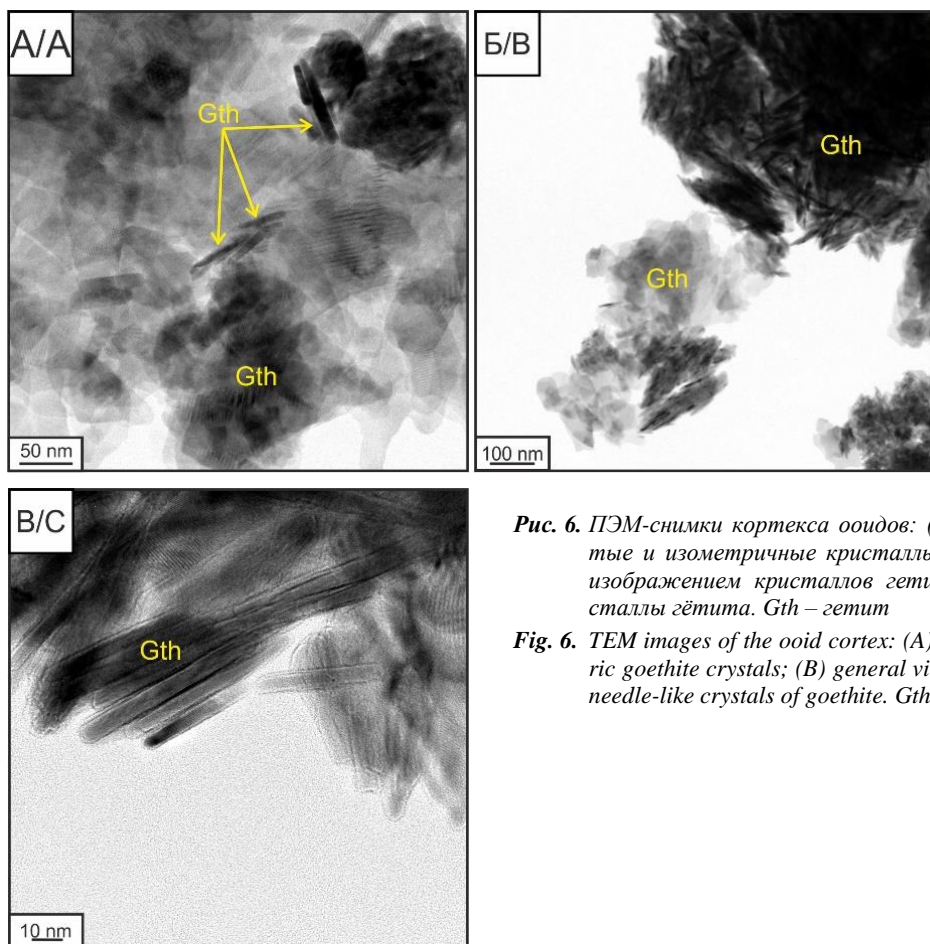


Рис. 6. ПЭМ-снимки кортекса ооидов: (А) игольчатые, таблитчатые и изометричные кристаллы гетита; (Б) общий вид с изображением кристаллов гетита; (В) чешуйчатые кристаллы гетита. Gth – гетит

Fig. 6. TEM images of the ooid cortex: (A) fibrous, tabular, and isometric goethite crystals; (B) general view with goethite crystals; (C) needle-like crystals of goethite. Gth – goethite

Гетит является основным минералом железа в ооидовых железняках. Средний химический состав гетита имеет следующие вариации: $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{сум})}$ 78,2...96,9 %, SiO_2 2,7...11,3 %, Al_2O_3 0,5...4 %, MnO 0,5...2,0 %, а также отличительные изоморфные примеси As 0,4...3,0 %, Sb 0,7...1,8 %.

Марганцевые минералы являются также распространенными минералами изучаемого верхнего горизонта. Основные минералы представлены коронадитом ($\text{Pb}(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{2+})_8\text{O}_{16}$) и голландитом ($\text{Ba}(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{2+})_8\text{O}_{16}$), реже встречается пиролюзит. Коронадит образует тонкие игольчатые (рис. 7, Е, Ж) или короткопризматические кристаллы (рис. 7, Г) и входит в состав цемента (рис. 7, Е), выполняет трещинки ооидов, а также образует сферические и радиально лучистые агрегаты в пределах внешних концентров ооидов (рис. 7, А, Б). Совместно с голландитом образует цемент Mn-содержащих пород (рис. 7, Е).

Основные глинистые минералы представлены иллитом, глауконитом, иллит-сметкитом реже хлоритом и каолинитом. Наиболее распространенным является иллит. Глинистые минералы распространены преимущественно в песчаниках и входят в состав матрикса. Иллит также встречается в виде удлиненных волокнистых зерен в цементе (рис. 7, З) и входит в состав ооидов (рис. 7, А, Б).

Барит наиболее распространен в песчаниках и железняках. Минерал встречается в виде идиоморфных призматических кристаллов (рис. 7, З) или радиально-

лучистых агрегатов (рис. 7, Д), часто является ядром ооида (рис. 7, В). В меньшем количестве развит в марганцевых породах в виде небольших ксеноморфных зерен.

Основные терригенные минералы пород: калиевые полевые шпаты, представленные санидином и ортоклазом, с преобладанием первого, реже кварц. Минералы встречаются в виде ксеноморфных и гипидиоморфных зерен. В породах также обнаружены единичные зёрна ильменита.

Среди пород верхнего горизонта месторождения Вани обнаружены минералы редкоземельных элементов (РЗЭ) и иттрия. Они представлены арсенатами (черновитом YAsO_4 и гаспаритом $(\text{La}, \text{Ce})\text{AsO}_4$) и карбонатами (гидроксилбастнезит $(\text{Ce}, \text{La})(\text{CO}_3)(\text{OH})$). Минералы встречаются в ооидах в виде ксеноморфных включений (рис. 8, А–В), что указывает на их *in situ* природу. Гидроксилбастнезит обнаружен в марганцевых породах и песчаниках в виде ксеноморфных вкраплений в полевых шпатах (рис. 8, Г). Ассоциация с полевым шпатом может указывать на его вулканическую природу.

В исследуемых породах также обнаружены следы органического детрита (рис. 9). Детрит представлен остатками диатомовых водорослей (рис. 9, А) и спикул губок (рис. 9, Б), которые частично или полностью замещены оксидами марганца. Также обнаружен раковинный детрит, сложенный калиевым полевым шпатом (рис. 9, В).

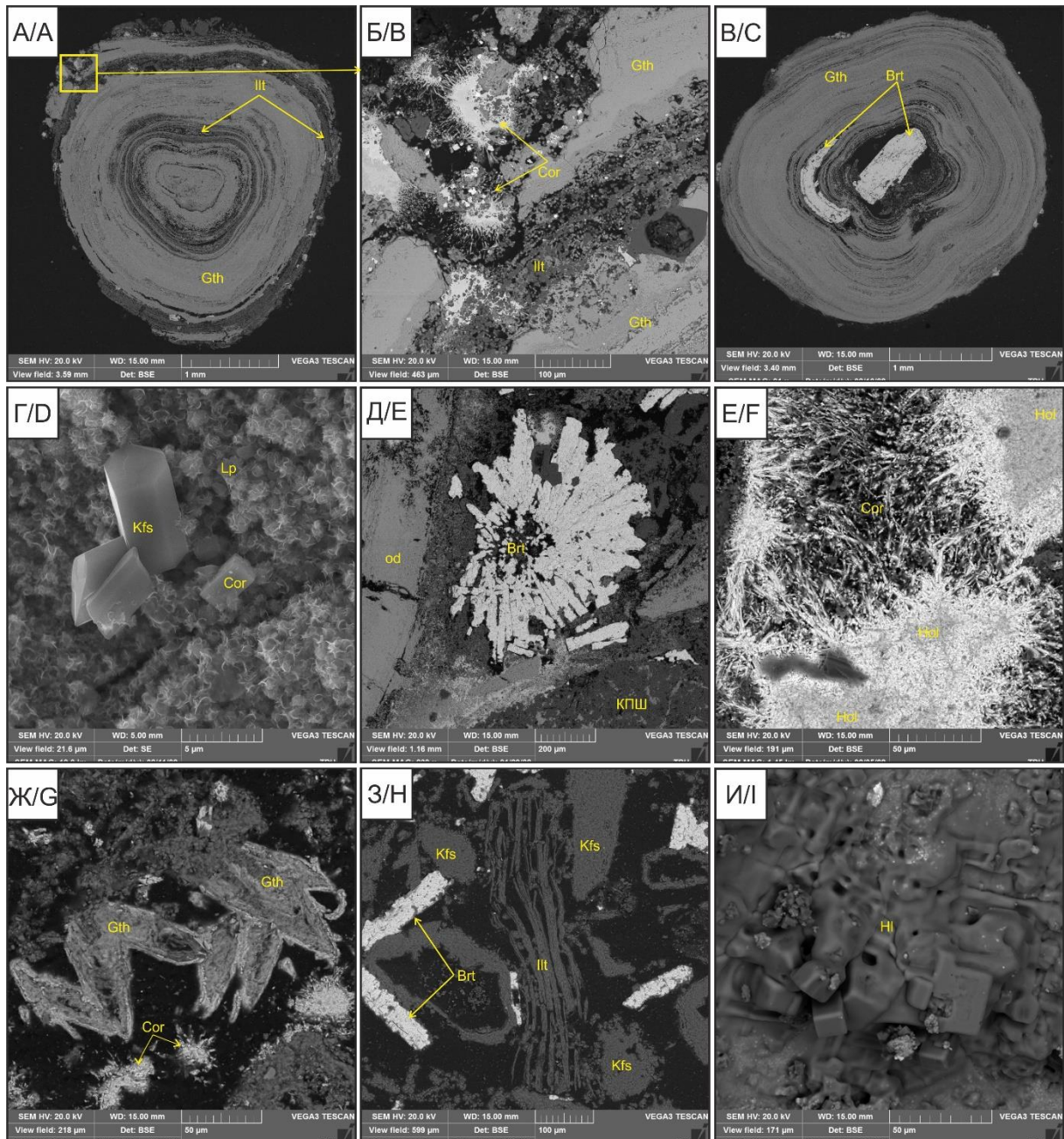


Рис. 7. Основные аутигенные минералы пород: (А,Б) гетитовый пизоид с радиально-лучистыми агрегатами коронадита в пределах внешних концентров; (В) барит в качестве ядра в гетитовом пизоиде; (Г) призматические кристаллы КПШ и коронодита среди гетит-лепидокрокитового цемента ооида; (Д) радиально-лучистый агрегат барита в цементе ооидового железняка; (Е) пустоты марганцевых пород, выполненные смесью голландита и лепидокрокита; (Ж) вытянутые зерна гетита, выполняющие пустоты марганцевых пород; (З) волокнистый агрегат иллита в песчанике с реликтовой морфологией зерна полевого шпата; (И) агрегат галита в железистом ооиде. Berth – бертьерин, Gth – гетит, Ill – иллит, Lp – лепидокрокит, Cor – коронадит, Hol – голландит, Brt – барит, Kfs – калиевый полевой шпат, Hl – галит, pel – пеллоид, od – ооид

Fig. 7. Main authigenic minerals of rocks: (A, B) goethite pisoid with radial crystals of coronadite within the outer concentric; (C) barite nucleus in a goethite pisoid; (D) prismatic crystals of K-feldspar and coronadite among the goethite-lepidocrocite cement of the ooid; (E) radial aggregate of barite in ooid ironstone cement; (F) voids of manganese rocks filled with a mixture of hollandite and lepidocrocite; (G) elongated goethite grains filling voids in manganese rocks; (H) illite fibrous aggregate in sandstone with relic feldspar grain morphology; (I) halite aggregate in a ferruginous ooid. Berth – berthierine, Gth – goethite, Ill – illite, Lp – lepidocrocite, Cor – coronadite, Hol – hollandite, Brt – barite, Kfs – potassium feldspar, Hl – halite, pel – pelloid, od – ooid

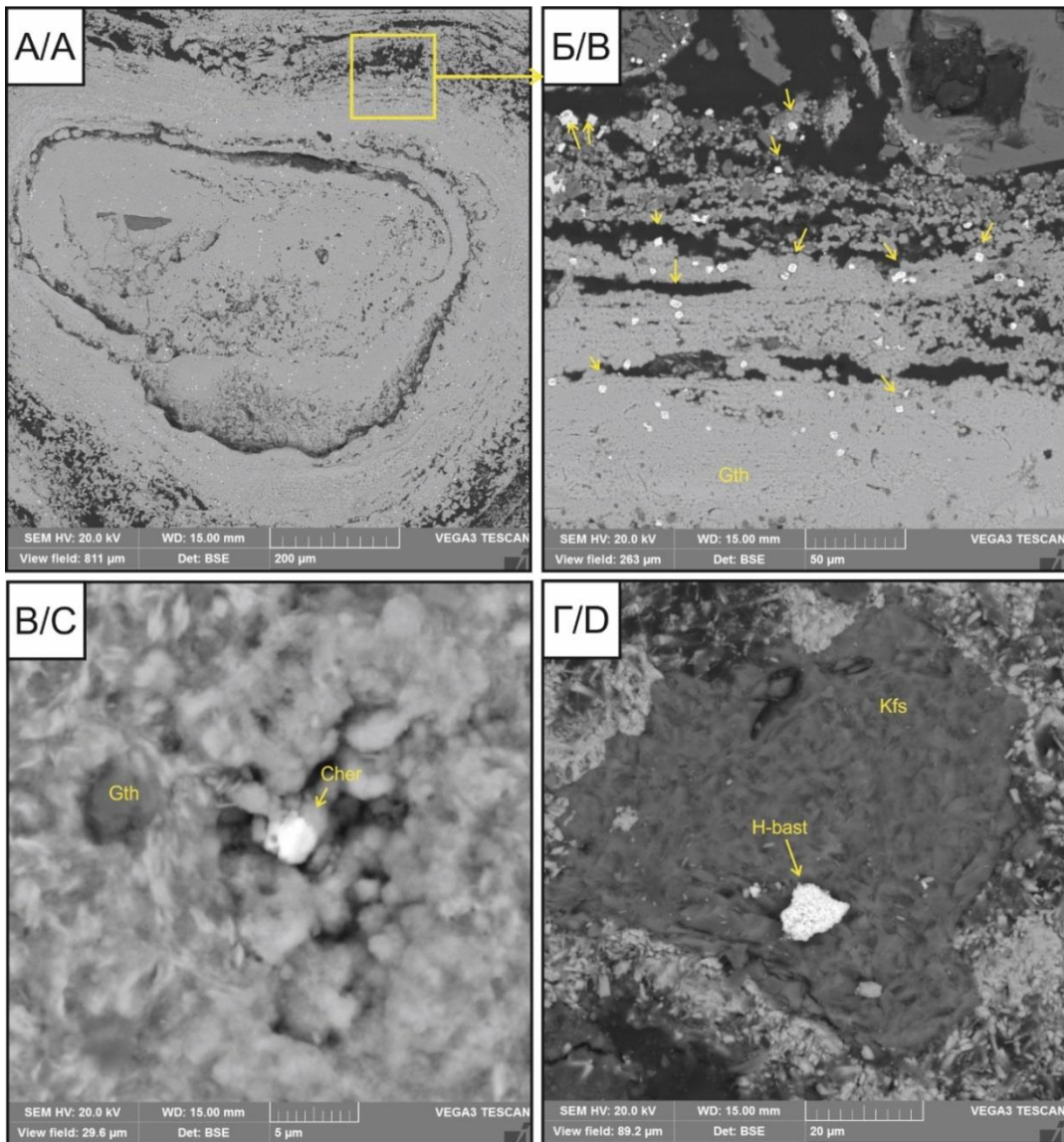


Рис. 8. Минералы редкоземельных элементов: вкрапления гаспарита (А, Б) и черновита (В) в гетитовом кортексе ооида; (Г) вкрапления гидроксилбастнезита в зерне КПШ. Gth – гетит, Cher – черновит, H-bast – гидроксилбастнезит, Kfs – калиевый полевоый шпат

Fig. 8. Minerals of rare earth elements including inclusions of gasparite (A, B) and chernovite (C) in the goethite cortex of the ooid and (D) inclusions of hydroxylbastnesite in KFS grain. Gth – goethite, Cher – chernovite, H-bast – hydroxylbastnesite, Kfs – potassium feldspar

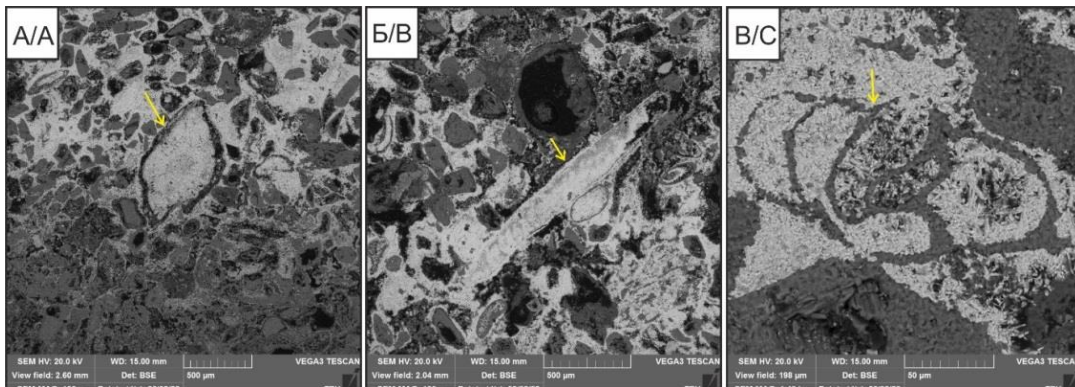


Рис. 9. СЭМ-снимки органического детрита в марганцевых породах месторождения Вани. Стрелками указаны (А) диатомовые водоросли; (Б) спикулы губок; (В) карбонатная раковина, замещенная аутигенным КПШ

Fig. 9. SEM images of organic detritus in manganese rocks of the Vani deposit. Arrows indicate (A) diatoms; (B) sponge spicules; (C) carbonate shell replaced by authigenic K-feldspar

Геохимия

Основные оксиды железняков представлены Fe_2O_3 (total) 29,6...53,6 %, Al_2O_3 2,4...2,8 %, SiO_2 7,2...9,2 % и MnO 1,4...9,33 %. Доля SiO_2 зависит от объема обломочной фракции, представленной КПШ.

Марганцевая руда богата MnO (18,7...30,4 %) и в меньшей степени содержит SiO_2 (18,8...19,0 %), Al_2O_3 (4,6...6,2 %) и K_2O (3,6...4,0 %) Песчаники содержат высокую долю SiO_2 (15,9...42,4 %), Al_2O_3 (4,7...10,9 %) и K_2O (3,0...7,8 %).

Таблица 1. Содержания основных оксидов (вес. %) в породах месторождения Вани

Table 1. Major oxides (wt. %) in the bulk rocks of the Vani deposit

Слой/Layer	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃
1	1,10	0,77	4,64	18,79	4,61	4,02	1,26	2,49	18,73	3,33
2	0,86	0,61	4,72	15,90	0,08	2,98	1,09	10,36	0,03	0,17
3	0,57	0,59	2,39	7,23	0,06	1,35	1,15	3,00	9,33	29,59
4	0,55	0,64	2,84	9,22	0,08	1,94	1,24	0,87	1,36	53,56
5	1,13	0,62	10,89	42,35	0,07	7,77	1,14	3,94	0,01	0,15
6	1,76	0,72	6,24	18,99	0,07	3,57	1,22	1,31	30,44	1,84

Примечания: представлены средние содержания оксидов в слоях (рис. 2, А).

Note: average content of oxides in the layers are given (Fig. 2, A).

В целом породы верхнего горизонта месторождения Вани характеризуются повышенными концентрациями элементов, характерных для гидротермальных процессов: Co, Cu, Zn, Mo, Cd, Ba, W (рис. 10). Железняки от вмещающих пород отличаются повышенными содержаниями Mo (17,5...90,6 г/т) и Sb (3785,9...4785,3 г/т). Сурьма входит в состав железняков в качестве примеси в гетите, где ее содержания

в среднем составляют 1 вес. % (по данным ЭДС анализа). Еще одной важной особенностью железняков является высокое содержание As (484,2...828,8 г/т), которое отчасти связано с включениями арсенатов в ооидах. В железняках относительно вмещающих пород наблюдается истощение Sr, Zr, Nb, Hf, Ta, Th, Ag, Sn, Tl (рис. 10, табл. 2).

Таблица 2. Микроэлементы (г/т) в слоях изученного разреза по данным ИСП-МС

Table 2. Trace elements (ppm) in bulk rocks of the studied section according to ICP-MS

Слой/Layer	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Zr	Mo	Ba	Hf	W	Pb	Bi	Th	U
1	5,8	18,6	4,5	700,9	2066,3	2179,7	892,1	39,3	17,2	48849,7	0,9	617,6	10582,5	0,2	4,9	9,4
2	5,5	0,7	2,1	15,7	323,3	67,3	1479,8	30,4	0,4	20339,5	1,0	15,4	111,7	0,1	4,6	1,0
3	2,9	16,2	4,0	318,7	1792,0	2324,2	430,2	17,5	90,6	30491,7	0,5	191,3	35910,3	0,3	1,4	4,8
4	4,5	2,9	3,7	131,1	1550,4	3978,3	187,9	16,6	17,5	17308,1	0,3	73,9	5011,2	0,3	1,8	3,6
5	7,1	0,5	1,2	12,0	277,7	82,7	634,3	57,4	0,4	23258,8	1,8	7,0	170,6	0,1	8,3	3,0
6	1,5	2,9	5,2	935,2	2119,9	1552,5	329,1	31,1	12,0	21564,1	0,8	25,5	35361,3	0,2	3,4	3,9

Примечания: представлены средние содержания микроэлементов в слоях (рис. 2, А).

Note: average content of trace elements in the layers are given (Fig. 2, A).

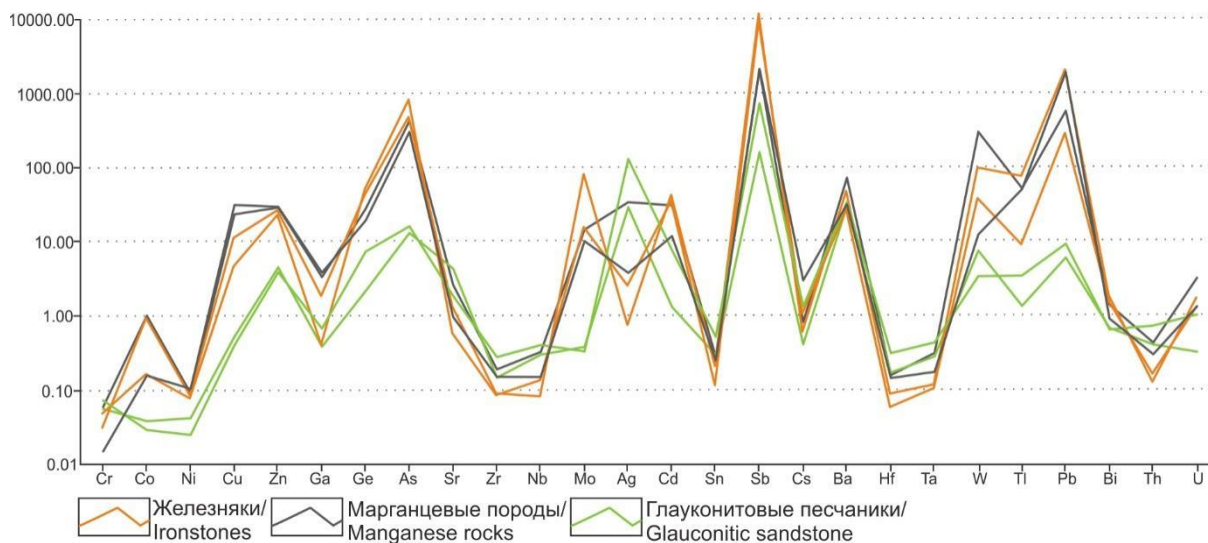


Рис. 10. Спайдер-диаграммы микроэлементов в породах верхнего горизонта месторождения Вани (о. Милос, Греция). Данные нормированы на средние содержания микроэлементов в верхней континентальной коре (upper continental crust – UCC) [43]

Fig. 10. Trace elements distribution in the rocks of the upper horizon of the Vani deposit (Milos Island, Greece). The data are normalized to the average contents of trace elements in the upper continental crust (UCC) [43]

Распределение РЗЭ в породах имеет общие черты, при этом максимальные концентрации редких земель сосредоточены в железняках (рис. 11). Железняки характеризуются высокими содержаниями лёгких РЗЭ (ЛРЗЭ; 163,4...1530,3 г/т), а концентрации тяжелых РЗЭ (ТРЗЭ) значительно ниже (9,7...146,1 г/т). В же-

лезняках также отмечаются повышенные относительно вмещающих пород содержания иттрия (26,9...513,3 г/т). Для всех пород характерна положительная Eu аномалия, в среднем равная 4,94. В железняках Eu аномалия составляет 4,9...5,2.

Таблица 3. Редкоземельные элементы (г/т) в слоях изученного разреза по данным ИСП-МС

Table 3. Rare earth elements (ppm) in the layers of the studied section according to ICP-MS

Слой Layer	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	ΣРЗЭ ΣREE	ЛРЗЭ LREE	ТРЗЭ HREE
1	41,7	61,6	5,9	18,8	3,4	3,8	3,6	0,5	3,0	0,6	1,9	0,3	2,0	0,4	18,0	165,6	138,75	8,85
2	15,4	23,5	2,3	7,0	1,0	1,4	1,0	0,1	0,8	0,2	0,5	0,1	0,6	0,1	5,3	59,5	51,62	2,56
3	475,4	636,7	57,0	192,2	44,4	57,0	67,5	9,4	54,9	12,6	34,5	4,2	26,6	3,9	513,3	2189,6	1530,32	146,05
4	69,7	59,6	5,5	16,7	3,4	3,9	4,6	0,6	3,6	0,8	2,1	0,3	1,9	0,3	26,9	200,0	163,39	9,68
5	33,8	43,0	4,4	12,3	2,1	1,6	1,8	0,3	1,3	0,3	0,7	0,1	0,8	0,1	8,4	111,0	98,97	3,60
6	27,7	36,6	3,8	12,3	3,4	2,6	2,8	0,4	2,1	0,5	1,4	0,2	1,7	0,3	17,7	113,4	89,15	6,58

Примечания: представлены средние содержания редкоземельных элементов в слоях (рис. 2, А).

Note: average content of rare earth elements in the layers are given (Fig. 2, A).

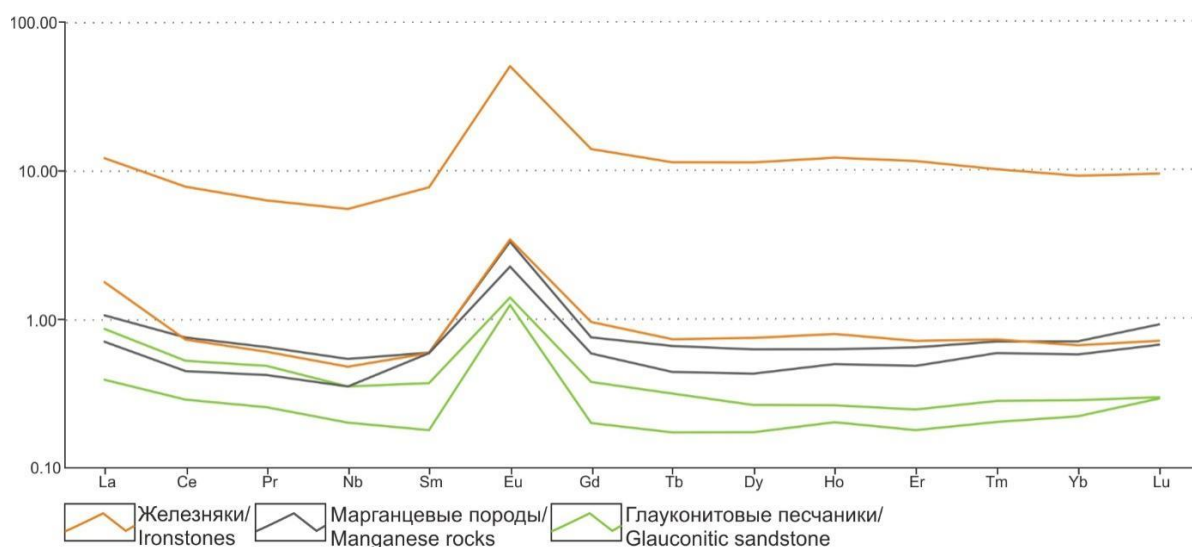


Рис. 11. Снайдер-диаграммы редкоземельных элементов в породах месторождения Вани. Данные нормированы на средние содержания микроэлементов в постархейском австралийском сланце (Post-Archaean Australian Shale – PAAS) [43]

Fig. 11. Rare earth elements distribution in the rocks of the Vani deposit. Data normalized to average trace element contents in Post-Archaean Australian Shale (PAAS) [43]

Обсуждение

Структурная и минералогическая характеристика руд

Для оценки влияния гидротермальных растворов на формирование ооидовых железняков месторождения Вани была проведена сравнительная оценка геохимических и минералогических особенностей с морскими железняками Западной Сибири (Бакчарское месторождение) и Тургайского прогиба (Аятское месторождение) [15, 44, 45]. В отличие от большинства морских ооидовых железняков исследуемые руды обладают меньшим разнообразием железистых минералов [15, 45, 46], при этом размеры форменных элементов достигают пизонидов в основной доле. Это может указывать на относительно высокую скорость минералообразования и/или высокий геохимический градиент при поступлении железо-насыщенных флюидов в зону седиментации, подобно подводным эксгальциям у побережья о. Ма-

хенгетанг [13]. Железо концентрировалось исключительно в оксидной форме (гетит, лепидокрокит). Особенностью гетита является высокая степень кристалличности (рис. 6) и наличие примесей марганца, сурьмы и/или мышьяка в химическом составе. Еще одной важной отличительной характеристикой является наличие включений марганцевых минералов в составе ооидов, пизонидов и гетит-лепидокрокитового цемента. В то время как цемент морских железняков преимущественно железистый, реже глинисто-железистый, карбонатный или кремнистый. [15, 22, 45, 46]. В морских ооидовых железняках встречается барит, однако его содержания значительно ниже, чем в рудах Вани. При этом барит Бакчарского и Аятского [15, 45] месторождений встречается в виде ксеноморфных зерен небольших размеров, в то время как барит гидротермальных железняков месторождения Вани характеризуется более крупными и идиоморфными кристаллами.

Еще одной особенностью железняков Вани является наличие иллита в составе ооидов. Иллит в кортексе мог кристаллизоваться за счёт изменения кислото-ультра-тонкодисперсного вулканического материала, который сорбировался на поверхностях гидроксидов в процессе роста ооидов.

Геохимическая специфика гидротермальных железняков

На диаграмме Si vs Al (рис. 12, А) породы соответствуют гидрогенной природе. Генетическая диаграмма Na vs Mg (рис. 12, Б) указывает на разные условия формирования отложений в изучаемых слоях. Марганцевые породы и песчаник формировались в прибрежно-морских условиях, в то время как желез-

няки находятся на границе континентальных и прибрежно-морских условий. С другой стороны, отношение Na/Mg зависит от влияния вулканогенно-обломочной фракции, которое непосредственно характерно для бассейна седиментации в условия вулканической и поствулканической активности.

На диаграммах (Ni+Co) vs (As+Cu+Mo+Pb+V+Zn) и Co/Zn vs (Co+Ni+Cu) точки изучаемых пород соответствуют области гидротермального формирования, аналогично породам Бакчарского месторождения (рис. 13). Однако породы месторождения Вани заметно обогащены металлами характерной гидротермальной природы (As, Cu, Mo, Pb, Zn).

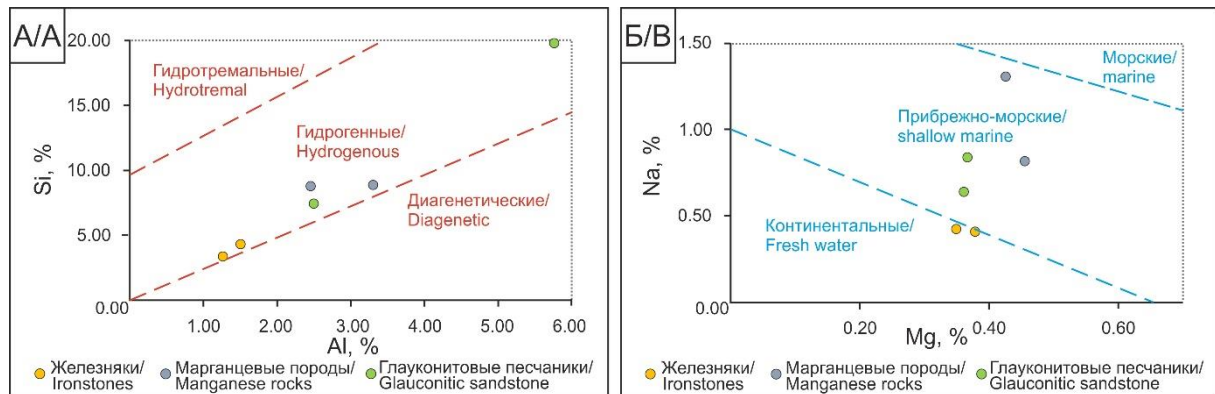


Рис. 12. Генетические диаграммы: (А) Si vs Al [47]; (Б) Na vs Mg [48, 49]

Fig. 12. Binary geochemical patterns: (A) Si vs Al [47]; (B) Na vs Mg [48, 49]

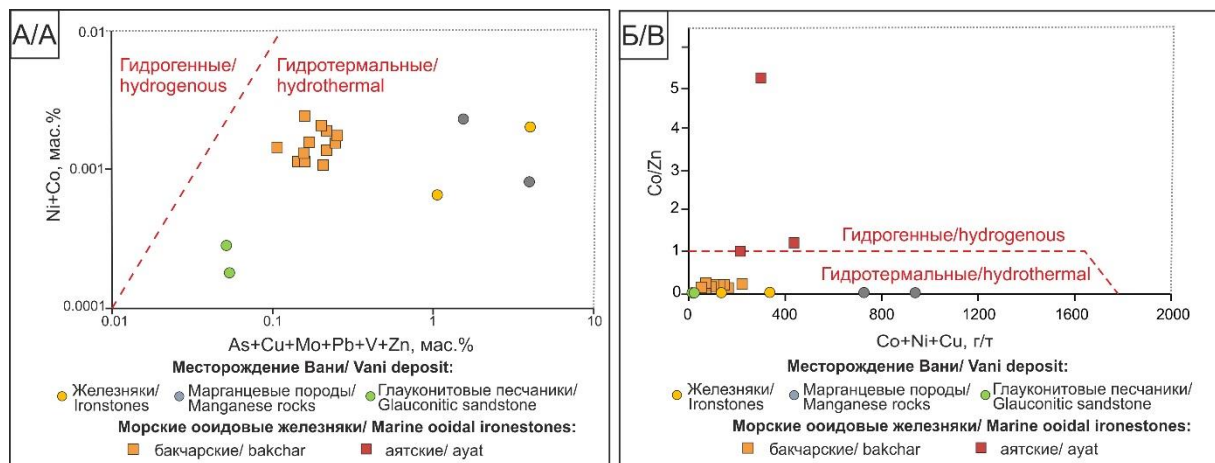


Рис. 13. Генетические диаграммы: (А) Ni+Co vs As+Cu+Mo+Pb+V+Zn [47]; (Б) Co/Zn vs Co+Ni+Cu [47, 48]. Данные по Бакчарскому и Аятскому месторождениям взяты из [50, 51]

Fig. 13. Binary geochemical patterns: (A) Ni+Co vs As+Cu+Mo+Pb+V+Zn [47]; (B) Co/Zn vs Co+Ni+Cu [47, 48]. Data for the Bakchar deposit and Ayat Formation are used according to [50, 51]

Основными источниками редких металлов для марганцевых пород являются гидротермальные флюиды. Согласно предыдущим исследованиям [24] редкими металлами были обогащены флюиды позднего этапа гидротермальной активности. На диаграмме Ce/Ce* vs Nd точки изучаемых пород в основном соответствуют диагенетической природе (рис. 14, А), и только песчаник включен в гидротермальную область. Напротив, на диаграмме Ce/Ce* vs Y_{sn}/Ho_{sn} точки соответствуют гидротермальной области и только еди-

ничные находятся на границе гидротермальной и диагенетической области (рис. 14, Б). Вероятней всего, носителями редкоземельных элементов были просачивающиеся гидротермальные растворы [24] и денудированные толщи вулканического аппарата, однако их иммобилизация происходила на первых стадиях диагенеза по мере кристаллизации гётита в виде ооидов и пизоидов в поровом пространстве. В связи с этим на диаграммах Ce/Ce* vs Nd и Ce/Ce* vs Y_{sn}/Ho_{sn} (рис. 14) отмечаются сигналы влияния как дигенети-

ческого, так и гидротермального минералообразования. Отличительной особенностью РЗЭ в железняках Вани является контрастная Eu-аномалия (4,9...5,2). И в целом распределение РЗЭ в исследуемом разрезе (рис. 11) указывает на их единый источник, при этом максимальную их долю сорбировали отложения железняков за счёт преобладания гётита в их составе. В недавних работах для морских железняков Бакчарского и Аятского месторождений предполагался комплексный [15, 44] или преимущественно водородный [45] источник РЗЭ, что может быть справедливым,

поскольку в их спектре РЗЭ отсутствует Eu-аномалия, сопоставимая с ооидовыми железняками Вани.

Влияние гидротермальных растворов и, как следствие, высокоминерализованных метеорных вод при формировании железняков месторождения Вани способствовало образованию «экзотичных» минеральных форм РЗЭ (арсенатов), несвойственных типичным месторождениям морских ооидовых железняков, где редкие земли концентрируются преимущественно в фосфатах [15, 52].

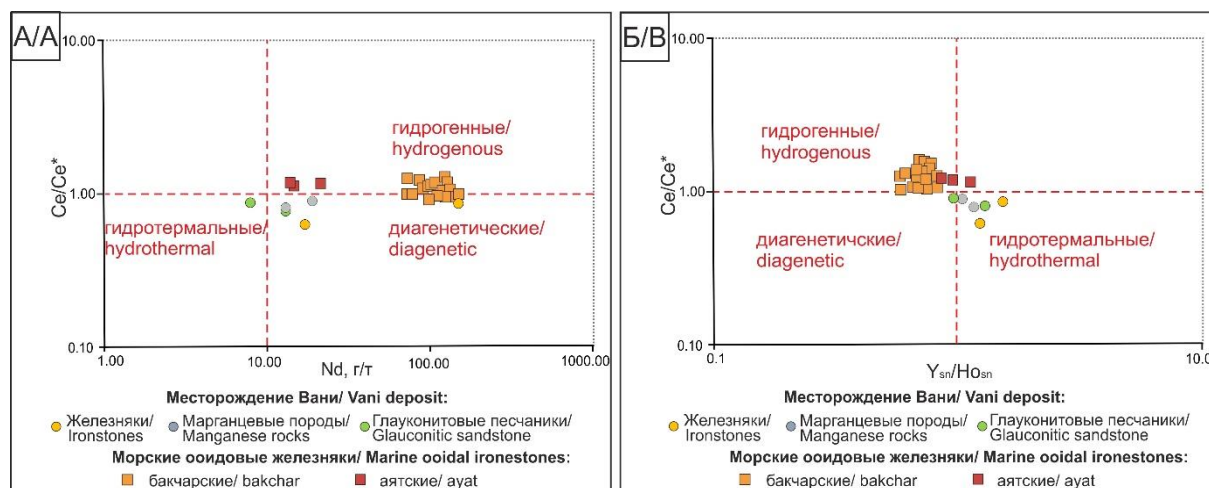


Рис. 14. Генетические диаграммы: (А) Ce/Ce^* vs Nd ; (Б) Ce/Ce^* vs Y_{sn}/Ho_{sn} . Данные по Бакчарскому и Аятскому месторождениям взяты из [15, 45]

Fig. 14. Binary diagrams on the chemical bulk composition of the studied rocks: (A) Ce/Ce^* vs Nd ; (B) Ce/Ce^* vs Y_{sn}/Ho_{sn} . Data for the Bakchar and Ayat deposits are taken from [15, 45]

Условия образования

Судя по структурным особенностям и минеральному составу форменных элементов и цемента, формирование ооидовых железняков в верхних горизонтах гидротермального месторождения Вани происходило в несколько этапов. Первая минерализация была связана с формированием оксидов марганца (пирролюзита, рамсделита), барита и первых железистых сфероидов за счёт поступления основной массы гидротермальных растворов [24, 39]. Гидротермальные флюиды, проходя сквозь поры и трещины в песчанике, смешивались с нисходящей холодной морской водой, обогащенной кислородом, что способствовало выпадению оксидов марганца [24, 39], железа и барита. В итоге на данной стадии происходило накопление первых ооидов и пизоидов (рис. 15, А).

Вторая стадия минерализации протекала благодаря новой порции гидротермальных растворов, богатых К, Ва, Рb, Zn и As, и привела к замещению ранее сформированных марганцевых минералов коронадитом и голладитом [24, 39], а также к формированию новых железистых сфероидов (преимущественно прото-ооидов) и цемента железняков (рис. 15, Б, В). Предполагается, что эта порция растворов обеспечивалась за счёт тектонического подъёма бассейна [24]. На формирование железистых минералов в две стадии минерализации указывают различия в химиче-

ском составе гетита. Гетит некоторых сфероидов и цемента содержит примесь As (0,4...3 %) и реже Рb (0,6...0,8 %) и Zn (0,4...0,6 %), которыми были обогащены гидротермы второй фазы внедрения. Обогащение второй порции флюидов микроэлементами связывается с выщелачиванием металлов из вмещающих пород и/или с растворением ранее сформированных сульфидов [24].

Таким образом, следует подтвердить, что основными источниками металлов в изучаемых железняках были металлонасыщенные флюиды гидротермальной природы. При этом следует отметить, что, согласно некоторым исследованиям, в формировании железняков могли принимать участие железоредуцирующие бактерии [25, 36–38], что позволяет по-новому взглянуть на природу как древних ооидовых железняков раннего фанерозоя, так и докембрийских полосчатых железняков как наиболее близких прародителей фанерозойский ооидовых железняков [38].

Заключение

Разрез месторождения Вани состоит из трех основных литотипов, которые выделены на основе текстурно-структурных и минералогических особенностей: хомогенные (марганцевые породы и ооидовые железняки) и вулканогенно-обломочный (глауконитовый песчаник). Судя по геолого-структурному положению и геохимическим особенностям, предпола-

гается, что основным источником металла для ооидовых железняков являлись металлонасыщенные гидротермальные флюиды. Внедрение гидротерм было двухактным, а, следовательно, железосодержащие минералы формировались в две стадии. Первая ста-

дия связана с формированием первых ооидов и пизоидов, а вторая – с формированием новых железистых сфероидов (в том числе прото-ооидов) и цемента. Гетит двух стадий формирования различается составом примесных элементов.

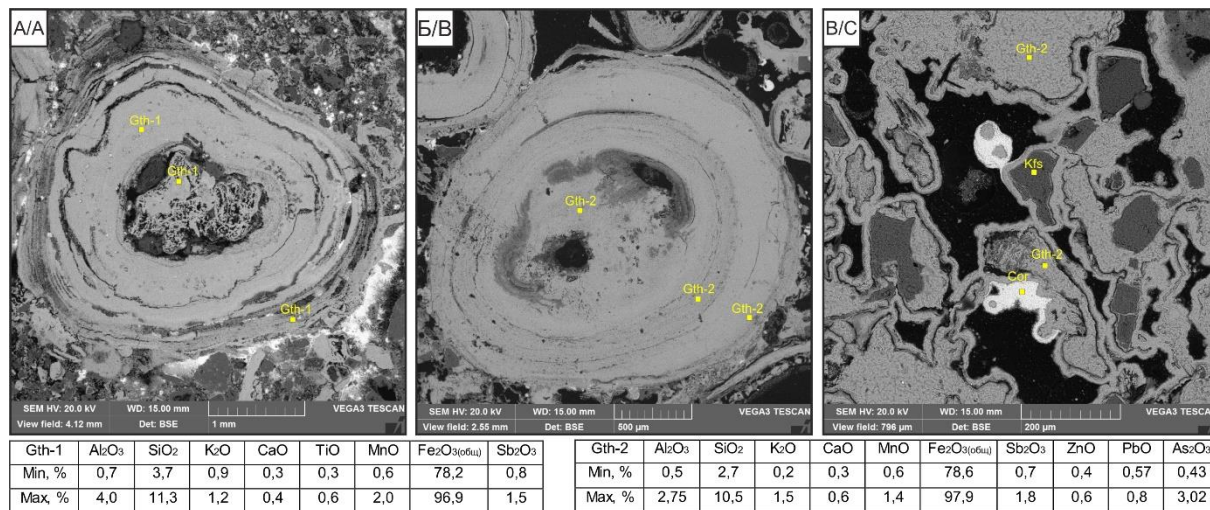


Рис. 15. Микрофотографии железистых сфероидов двух этапов внедрения гидротерм (А, Б) и гетитового цемента второго этапа (В). Gth-1 – гетит начального этапа внедрения гидротермальных растворов; Gth-2 – гетит завершающего этапа внедрения гидротермальных растворов; Cor – коронандит, Kfs – калиевый полевой шпат

Fig. 15. SEM-images of iron-rich spheroids formed due to two stages of fluid alteration (A, B) and goethite cement of the second stage (B). Gth-1 – goethite of initial stage of fluids intrusion; Gth-2 – goethite of final stage of fluids intrusion; Cor – coronadit, Kfs – potassium feldspar

Минералого-геохимические особенности железняков отличают их от других морских железняков, что объясняется высокой ролью гидротермальных растворов при их формировании. Для железняков месторождения Вани характерно обогащение гидротермальными элементами (As, Cu, Mo, Pb, Zn), высокая доля барита и Mn-минералов, а также особые минеральные формы редкоземельных элементов (черновит-У и гаспарит). Источниками редких земель являются гидротермальные растворы и разрушенные вул-

канические толщи. В отличие от вмещающих пород ооидовые железняки обладают более высоким концентрациями РЗЭ, что обусловлено высокой сорбционной способностью гидроокислов железа в условиях осаждения металлов.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Young T.P. Phanerozoic ironstones: an introduction and review // Geological Society, London, Special Publications. – 1989. – V. 46. – № 1. – P. 9–25.
- Van Houten F.B. Palaeozoic oolitic ironstones on the North American Craton // Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology. – 1990. – V. 80. – P. 245–254.
- Страхов Н.М. Железорудные фации и их аналоги в истории Земли: опыт историко-геологического анализа процесса осадкообразования. – М.: Изд-во АН СССР, 1947. – 268 с.
- Hallam A., Bradshaw M.J. Bituminous shales and oolitic ironstones as indicators of transgressions and regressions // Journal of the Geological Society. – 1979. – V. 136. – P. 157–164.
- О рудоносности юго-востока Керченского полуострова / Е.Ф. Шнюков, П.И. Науменко, В.А. Кутный, Ю.В. Соболевский // Геологический журнал. – 1976. – № 36. – С. 48–58.
- Van Houten F.B., Bhattacharyya D.P. Phanerozoic oolitic ironstones – geologic record and facies mode // Annual Review of Earth and Planetary Sciences. – 1982. – V. 10. – P. 441–457.
- Van Houten F.B., Purucker M.E. Glauconitic peloids and chamositic ooids – favorable factors, constraints, and problems // Earth-Science Reviews. – 1984. – V. 20. – P. 211–243.
- Salama W., El Aref M., Gaupp R. Facies analysis and palaeoclimatic significance of ironstones formed during the Eocene greenhouse // Sedimentology. – 2014. – V. 61. – P. 1594–1624.
- Холодов В.Н., Голубовская Е.В., Недумов Р.И. Киммерийская железорудная провинция Причерноморья, условия ее формирования и перспективы // Геология и полезные ископаемые Мирового океана. – 2014. – № 3. – С. 5–35.
- Kimberley M.M. Origin of Oolitic Iron formations // SEPM Journal of Sedimentary Research 49. – 1979. – P. 111–131.
- Павлов Д.И. Связь осадочных месторождений железа и марганца с нефтегазоносными бассейнами // Геология рудных месторождений. – 1989. – № 2. – С. 80–91.
- Kimberley M.M. Debate about ironstone: has solute supply been surficial weathering, hydrothermal convection, or exhalation of deep fluids? // Terra Nova. – 1994. – V. 6. – P. 116–132.
- 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 – P. 759–762.
- 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.

15. 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.
16. 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.
17. Matheson E.J., Pufahl P.K. Clinton ironstone revisited and implications for Silurian Earth system evolution // *Earth–Science Reviews*. – 2021. – V. 214. – 103527.
18. Afify A.M., Sanz-Montero M.E., Calvo J.P. Ironstone deposits hosted in Eocene carbonates from Bahariya (Egypt) – new perspective on cherty ironstone occurrences // *Sedimentary Geology*. – 2015. – V. 329. – P. 81–97.
19. Kimberley M.M. Exhalative origins of iron formations // *Ore Geology Reviews*. – 1989. – V. 5 – P. 13–145.
20. Origin of ooids, peloids and micro-oncoids of marine ironstone deposits in Western Siberia (Russia) / M. Rudmin, S. Banerjee, P. Maximov, A. Novoselov, Y. Trubin, P. Smirnov, A. Abersteiner, D. Tang, A. Mazurov // *Journal of Asian Earth Sciences*. – 2022. – V. 237. – 105361.
21. 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.
22. A study of iron carbonates and clay minerals for understanding the origin of marine ooidal ironstone deposits / M. Rudmin, S. Banerjee, S. Sinkina, A. Ruban, N. Kalinina, P. Smirnov // *Marine and Petroleum Geology*. – 2022. – V. 142. – 105777.
23. Sturesson U., Heikoop J.M., Risk M.J. Modern and Palaeozoic iron ooids – a similar volcanic origin // *Sedimentary Geology*. – 2000. – V. 136. – P. 137–146.
24. Nature and origin of the Vani manganese deposit, Milos, Greece: an overview / A. Liakopoulos, G.P. Glasby, C.T. Papavassiliou, J. Boulegue // *Ore geology reviews*. – 2001. – V. 18. – P. 181–209.
25. Precipitation of Mn Oxides in Quaternary Microbially Induced Sedimentary Structures (MISS), Cape Vani Paleo-Hydrothermal Vent Field, Milos, Greece / S.P. Kiliyas, M. Ivarsson, E.C. Fru, J.E. Rattray, H. Gustafsson, J. Naden, K. Detsi // *Minerals*. – 2020. – V. 10. – 536.
26. Sun S., Klemb R., Voudouris P. Early Pleistocene banded iron-rich sedimentary rocks at Cape Vani, Milos Island, Greece: a modern analogue of Precambrian banded iron formations? // *Sedimentary Geology*. – 2022. – V. 438. – 106198.
27. New geochemical and mineralogical constraints on the genesis of the Vani hydrothermal manganese deposit at NW Milos island, Greece: comparison with the Aspro Gialoudi deposit and implications for the formation of the Milos manganese mineralization / K. Papavassiliou, P. Voudouris, C. Kanellopoulos, G. Glasby, D. Alfieris, I. Mitsis // *Ore Geology Reviews*. – 2017. – V. 80. – P. 594–611.
28. Hatzfeld D. On the shape of the subducting slab beneath the Peloponnese, Greece // *Geophysical Research Letters*. – 1994. – V. 21. – P. 173–176.
29. Fytikas M., Marinelli G. Geology and Geothermics of the Island of Milos Greece // *International Congress on Thermal Waters, Geothermal Energy and Volcanism of the Mediterranean Area*. – Athens: Institute of Geology and Mineral Exploration, 1976. – 58 p.
30. Fytikas M. Updating of the geological and geothermal research on Milos Island // *Geothermics*. – 1989. – V. 18. – P. 485–496.
31. Alfieris D., Voudouris P., Spry P.G. Shallow submarine epithermal Pb–Zn–Cu–Au–Ag–Te mineralization on western Milos Island, Aegean Volcanic Arc, Greece: mineralogical, geological and geochemical constraints // *Ore geology reviews*. – 2013. – V. 53. – P. 159–180.
32. Epithermal gold mineralisation in the active Aegean volcanic arc: the Profitis Ilias deposit, Milos Island, Greece / S.P. Kiliyas, J. Naden, I. Cheliotis, T.J. Shepherd, H. Constandinidou, J. Crossing, I. Simos // *Miner Deposita*. – 2001. – V. 36. – P. 32–34.
33. Naden J., Kiliyas S.P., Darbyshire D.P.F. Active geothermal systems with entrained seawater as modern analogs for transitional volcanic-hosted massive sulfide and continental magmato-hydrothermal mineralization: the example of Milos Island, Greece // *Geology*. – 2005. – V. 33. – P. 541–544.
34. Isotope geochemistry of the Pb–Zn–Ba(–Ag–Au) mineralization at Triades–Galana, Milos Island, Greece / R. Marschik, T. Bauer, A.-S. Hensler, N. Skarpelis, S. Hölzl // *Resource Geology*. – 2010. – V. 60. – P. 335–347.
35. Boiling effects on trace element and sulfur isotope compositions of sulfides in shallow–marine hydrothermal systems: evidence from Milos Island, Greece / A. Schaarschmidt, K.M. Haase, R. Klemm, M. Keitha, P.C. Voudouris, D. Alfieris, H. Strauss, M. Wiedenbeck // *Chemical Geology*. – 2021. – V. 583. – 120457.
36. Fossilized iron bacteria reveal a pathway to the biological origin of banded iron formation / E. Chi Fru, M. Ivarsson, S.P. Kiliyas, S. Bengtson, V. Belivanova, F. Marone, D. Fortin, C. Broman, M. Stampanoni // *Nature Communications*. – 2013. – V. 4. – P. 1–7.
37. Biogenicity of an Early Quaternary iron formation, Milos Island, Greece / Chi Fru, M. Ivarsson, S.P. Kiliyas, P.J. Frings, C. Hemmingsson, C. Broman, S. Bengtson, E. Chatzitheodoridis // *Geobiology*. – 2015. – V. 13. – P. 225–244.
38. Sedimentary mechanisms of a modern banded iron formation on Milos Island, Greece / Chi Fru, S.P. Kiliyas, M. Ivarsson, J.E. Rattray, K. Gkika, I. McDonald, Q. He, C. Broman // *Solid Earth*. – 2018. – V. 9. – P. 573–598.
39. Hein J.R., Stamatakis M.G., Dowling J.S. Trace metal-rich Quaternary hydrothermal manganese oxide and barite deposit, Milos Island, Greece // *Transactions of the Institutions of Mining and Metallurgy, Section B: Applied Earth Science*. – 2000. – V. 109. – P. 67–76.
40. Moore D.M., Reynolds R.C. X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. – Illinois: State Geological Survey, 1989. – 332 p.
41. Bish D.L., Post J.E. Quantitative mineralogical analysis using the rietveld full-pattern fitting method // *American Mineralogist*. – 1993. – V. 78. – P. 932–940.
42. 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. 1–16.
43. 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.
44. 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. – P. 1–16.
45. Максимов П.Н., Рудмин М.А. Минералого-геохимические особенности верхнемеловых морских железняков аятской свиты (Тургайский прогиб) // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. – 2022. – V. 333. – № 5 – P. 70–80.
46. Mechanism of formation, mineralogy and geochemistry of the ooidal ironstone of Djebel Had, northeast Algeria / H. Diab, A. Chouabbi, E. Chi Fru, J.-E. Nacer // *Journal of African Earth Sciences*. – 2020. – V. 162. – 103736.
47. Nicholson K. Contrasting mineralogical-geochemical signatures of manganese oxides: guides to metallogenesis // *Economic Geology*. – 1992. – V. 87. – P. 1253–1264.
48. Crerar D.A., Knox G.W., Means J.L. Biogeochemistry of bog iron in the New Jersey Pine Barrens. *Chemical Geology* // *Chemical Geology*. – 1979. – V. 24. – P. 111–135.
49. Genesis and paleoenvironmental analysis of the ironstone facies of the Maastrichtian Patti Formation, Bida Basin, Nigeria / O.J. Ojo, T.E. Bamidele, S.A. Adepoju, S.O. Akande // *Journal of African Earth Sciences*. – 2021. – V. 174. – 104058.
50. Toth J.R. Deposition of submarine crusts rich in manganese and iron // *Geological Society of America Bulletin*. – 1980. – V. 91. – P. 44–54.
51. 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.
52. Geochemistry and mineralogy of rare earth elements in high-phosphorus ooidal ironstones: a case study of the Kamysh-Burun deposit (Azov–Black Sea iron Province) / E.V. Sokol, S.N. Kokh, O.A. Kozmenko, A.V. Nekipelova, M. Rudmin, P.V. Khvorov,

- D.A. Artemyev // Ore Geology Reviews. – 2020. – V. 127. – 103827.
53. 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.
54. Afify A.M., Sanz-Montero M.E., Calvo J.P. Differentiation of ironstone types by using rare earth elements and yttrium geochemistry – a case study from the Bahariya region, Egypt // Ore Geology Reviews. – 2018. – V. 96. – P. 247–261.

Поступила: 01.11.2022 г.

Дата рецензирования: 17.01.2023 г.

Информация об авторах

Калинина Н.А., 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 553.08:553.21:553.31

MINERALOGICAL AND GEOCHEMICAL FEATURES OF OOIDAL IRONSTONES OF HYDROTHERMAL ORIGIN

Natalia A. Kalinina¹,
nak58@tpu.ru

Maxim A. Rudmin¹,
rudminma@tpu.ru

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

The relevance. Hypotheses of ooidal iron ore formation remain debatable to this day. The study of ooidal ironstones in volcanic and hydrothermal activity areas will allow better understanding of the origin of ooidal iron ores.

This work aims to study mineral and chemical composition of ooidal iron ores from the Vani hydrothermal deposit (Milos island, Cyclades archipelago) to assess the effect of hydrothermal solutions on the features of their material composition.

The research technique included optical microscopy (petrographic analysis), X-ray fluorescence analysis, scanning electron microscopy with local X-ray spectral energy dispersive analysis, X-ray diffraction analysis, transmission electron microscopy and inductively coupled plasma mass spectrometry.

As a result of the research, the textural and structural features were determined, and the mineralogical and geochemical characteristics of the ooidal ironstones from the Vani hydrothermal manganese deposit (Greece) were obtained.

Conclusions. Three lithotypes for the studied sequence with ooidal ironstones were distinguished based on differing structural and mineralogical characteristics: chemogenic (manganese rocks, ooidal ironstones) and clastic (glauconite sandstone). It is assumed that the primary source of metals for ironstones was hydrothermal solutions according to the geological and structural position of the deposit. The multi-stage events of hydrothermal activity contributed to the formation of iron-rich minerals in two stages, which differ in structures and impurity elements. Rare earth elements enrich the ooidal ironstones compared to other lithotypes due to the high sorption capacity of iron hydroxides in conditions of metal precipitation. The main in situ minerals of rare earth elements of studied ironstones are arsenates represented by inclusions in the ooid cortex. The distribution of rare earth elements in ooidal ironstones indicates their hydrothermal sources.

Key words:

ooidal ironstones, iron-rich ooids, iron-rich pisoids, hydrothermal deposit, origin, metal sources, geochemistry, minerals, lithotypes.

The study was supported by the grant from Russian Science Foundation no. 21-17-00019 «Biogeochemical cycles, sources of metals and evolution of matter in the Cretaceous–Paleogene marine ironstones deposits».

REFERENCES

- Young T.P. Phanerozoic ironstones: an introduction and review. *Geological Society, London, Special Publications*, 1989, vol. 46, no. 1, pp. 9–25.
- Van Houten F.B. Palaeozoic oolitic ironstones on the North American Craton. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 1990, vol. 80, pp. 245–254.
- Strakhov N.M. *Zhelezorudnye fatsii i ikh analogi v istorii Zemli: opyt istoriko-geologicheskogo analiza protsessov osadkoobrazovaniya* [Iron ore facies and their analogues in the Earth's history: the experience of historical and geological analysis of the sedimentation process]. Moscow, AN SSSR Publ., 1947. 268 p.
- Hallam A., Bradshaw M.J. Bituminous shales and oolitic ironstones as indicators of transgressions and regressions. *Journal of the Geological Society*, 1979, vol. 136, pp. 157–164.
- Shnyukov E.F., Naumenko P.I., Kutniy V.A., Sobolevskiy Yu.V. O rudonosnosti yugo-vostoka Kerchenskogo poluostrova [About ore-bearing of the southeast Kerch Peninsula]. *Geologicheskii zhurnal*, 1976, no. 36, pp. 48–58.
- Van Houten F.B., Bhattacharyya, D.P. Phanerozoic oolitic ironstones – geologic record and facies mode. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 1982, vol. 10, pp. 441–457.
- Van Houten F.B., Purucker M.E. Glauconitic peloids and chamositic ooids – favorable factors, constraints, and problems. *Earth-Science Reviews*, 1984, vol. 20, pp. 211–243.
- Salama W., El Aref M., Gaupp R. Facies analysis and palaeoclimatic significance of ironstones formed during the Eocene greenhouse. *Sedimentology*, 2014, vol. 61, pp. 1594–1624.
- Kholodov V.N., Golubovskaya E.V., Nedumov R.I. Kimmerijskaya zhelezorudnaya provintsiya Prichernomor'ya, usloviya ee formirovaniya i perspektivy [Cimmerian iron ore province of the Black Sea region, conditions for its formation and prospects]. *Geologiya i poleznye iskopyayemye Mirovogo okeana*, 2014, no. 3, pp. 5–35.
- Kimberley M.M. Origin of oolitic iron formations. *SEPM Journal of Sedimentary Research*, 1979, vol. 49, pp. 111–131.
- Pavlov D.I. Svyaz osadochnykh mestorozhdeniy zheleza i margantsa s neftegazonosnymi basseynami [Connection of iron and manganese deposits with oil and gas basins]. *Geologiya rudnykh mestorozhdeniy*, 1989, no. 2, pp. 80–91.
- Kimberley M.M. Debate about ironstone: has solute supply been surficial weathering, hydrothermal convection, or exhalation of deep fluids? *Terra Nova*, 1994, vol. 6, pp. 116–132.
- 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, pp. 759–762.
- 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.
- 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.
- Matheson E.J., Pufahl P.K. Clinton ironstone revisited and implications for Silurian Earth system evolution. *Earth-Science Reviews*, 2021, vol. 215, 103527.
- Afify A.M., Sanz-Montero M.E., Calvo J.P. Ironstone deposits hosted in Eocene carbonates from Bahariya (Egypt) – new perspective on cherty ironstone occurrences. *Sedimentary Geology*, 2015, vol. 329, pp. 81–97.

19. Kimberley M.M. Exhalative origins of iron formations. *Ore Geology Reviews*, 1989, vol. 5, pp. 13–145.
20. Rudmin M., Banerjee S., Maximov P., Novoselov A., Trubin Y., Smirnov P., Abersteiner A., Tang D., Mazurov A. Origin of ooids, peloids and micro-oncoids of marine ironstone deposits in Western Siberia (Russia). *Journal of Asian Earth Sciences*, 2022, vol. 237, 105361.
21. Rudmin M., Roberts A., 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, pp. 21–42.
22. Rudmin M., Banerjee S., Sinkina S., Ruban A., Kalinina N., Smirnov P. A study of iron carbonates and clay minerals for understanding the origin of marine ooidal ironstone deposits. *Marine and Petroleum Geology*, 2022, vol. 142, 105777.
23. Stuesser U., Heikoop J.M., Risk M.J. Modern and Palaeozoic iron ooids – a similar volcanic origin. *Sedimentary Geology*, 2000, vol. 136, pp. 137–146.
24. Liakopoulos A., Glasby G.P., Papavassiliou C.T., Boulegue J. Nature and origin of the Vani manganese deposit, Milos, Greece: an overview. *Ore Geology Reviews*, 2001, vol. 18, pp. 181–209.
25. Kiliass S.P., Ivarsson M., Fru E.C., Rattray J.E., Gustafsson H., Naden J., Detsi K. Precipitation of Mn oxides in Quaternary Microbially Induced Sedimentary Structures (MISS), Cape Vani Paleo-Hydrothermal Vent Field, Milos, Greece. *Minerals*, 2020, vol. 10, 536.
26. Sun S., Klemd R., Voudouris P. Early Pleistocene banded iron-rich sedimentary rocks at Cape Vani, Milos Island, Greece: a modern analogue of Precambrian banded iron formations? *Sedimentary Geology*, 2022, vol. 438, 106198.
27. Papavassiliou K., Voudouris P., Kanellopoulos C., Glasby G., Alfieris D., Mitsisa I. New geochemical and mineralogical constraints on the genesis of the Vani hydrothermal manganese deposit at NW Milos island, Greece: comparison with the Aspro Gialoudi deposit and implications for the formation of the Milos manganese mineralization. *Ore Geology Reviews*, 2017, vol. 80, pp. 594–611.
28. Hatzfeld D. On the shape of the subducting slab beneath the Peloponnese, Greece. *Geophysical Research Letters*, 1994, vol. 21, pp. 173–176.
29. Fytikas M., Marinelli G. Geology and Geothermics of the Island of Milos Greece. *International Congress on Thermal Waters, Geothermal Energy and Volcanism of the Mediterranean Area*. Athens, Institute of Geology and Mineral Exploration, 1976. 58 p.
30. Fytikas M. Updating of the geological and geothermal research on Milos Island. *Geothermics*, 1989, vol. 18, pp. 485–496.
31. Alfieris D., Voudouris P., Spry P.G. Shallow submarine epithermal Pb-Zn-Cu-Au-Ag-Te mineralization on western Milos Island, Aegean Volcanic Arc, Greece: mineralogical, geological and geochemical constraints. *Ore Geology Reviews*, 2013, vol. 53, pp. 159–180.
32. Kiliass S.P., Naden J., Cheliotis I., Shepherd T.J., Constandinidou H., Crossing J., Simos I. Epithermal gold mineralisation in the active Aegean volcanic arc: the Profitis Ilias deposit, Milos Island, Greece. *Miner. Deposita*, 2001, vol. 36, pp. 32–44.
33. Naden J., Kiliass S.P., Darbyshire D.P.F. Active geothermal systems with entrained seawater as modern analogs for transitional volcanic-hosted massive sulfide and continental magmato-hydrothermal mineralization: the example of Milos Island, Greece. *Geology*, 2005, vol. 33, pp. 541–544.
34. Marschik R., Bauer T., Hensler A.-S., Skarpelis N., Hölzl S. Isotope geochemistry of the Pb–Zn–Ba(–Ag–Au) mineralization at Triades–Galana, Milos Island, Greece. *Resource Geology*, 2010, vol. 60, pp. 335–347.
35. Schaarschmidt A., Haase K.M., Klemd R., Keith M., Voudouris P.C., Alfieris D., Strauss H., Wiedenbeck M. Boiling effects on trace element and sulfur isotope compositions of sulfides in shallow-marine hydrothermal systems: evidence from Milos Island, Greece. *Chemical Geology*, 2021, vol. 583, 120457.
36. Chi Fru E., Ivarsson M., Kiliass S.P., Bengtson S., Belivanova V., Marone F., Fortin D., Broman C., Stampanoni M. Fossilized iron bacteria reveal a pathway to the biological origin of banded iron formation. *Nature Communications*, 2013, vol. 4, 2050.
37. Chi Fru E., Ivarsson M., Kiliass S.P., Frings P.J., Hemmingsson C., Broman C., Bengtson S., Chatzitheodoridis E. Biogenicity of an Early Quaternary iron formation, Milos Island, Greece. *Geobiology*, 2015, vol. 13, pp. 225–244.
38. Chi Fru E., Kiliass S.P., Ivarsson M., Rattray J.E., Gkika K., McDonald I., He Q., Broman C. Sedimentary mechanisms of a modern banded iron formation on Milos Island, Greece. *Solid Earth*, 2018, vol. 9, pp. 573–598.
39. Hein J.R., Stamatakis M.G., Dowling J.S. Trace metal-rich Quaternary hydrothermal manganese oxide and barite deposit, Milos Island, Greece. *Transactions of the Institutions of Mining and Metallurgy, Section B: Applied Earth Science*, 2000, vol. 109, pp. 67–76.
40. Moore D.M., Reynolds R.C. *X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals*. Illinois, State Geological Survey, 1989. 332 p.
41. Bish D.L., Post J.E. Quantitative mineralogical analysis using the rietveld full-pattern fitting method. *American Mineralogist*, 1993, vol. 78, pp. 932–940.
42. 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, pp. 1–16.
43. 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.
44. 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. 1–16.
45. Maksimov P.N., Rudmin M.A. Mineralogical and geochemical features of upper cretaceous marine ironstones of the Ayat formation (Turgay depression) *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2022, vol. 333, no 5. pp. 70–80. In Rus.
46. Diab H., Chouabbi A., Chi Fru E., Nacer J.-E., Krekeler M. Mechanism of formation, mineralogy and geochemistry of the ooidal ironstone of Djebel Had, northeast Algeria. *Journal of African Earth Sciences*, 2020, vol. 162, 103736.
47. Nicholson K. Contrasting mineralogical-geochemical signatures of manganese oxides: guides to metallogenesis. *Economic Geology*, 1992, vol. 87, pp. 1253–1264.
48. Crerar D.A., Knox G.W., Means J.L. Biogeochemistry of bog iron in the New Jersey Pine Barrens. *Chemical Geology*, 1979, vol. 24, pp. 111–135.
49. Ojo O.J., Bamidele T.E., Adepoju S.A., Akande S.O. Genesis and paleoenvironmental analysis of the ironstone facies of the Maastriichtian Patti Formation, Bida Basin, Nigeria. *Journal of African Earth Sciences*, 2021, vol. 174, 104058.
50. Toth J.R. Deposition of submarine crusts rich in manganese and iron. *Geological Society of America Bulletin*, 1980, vol. 91, p. 44.
51. 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.
52. Sokol E.V., Kokh S.N., Kozmenko O.A. Geochemistry and mineralogy of rare earth elements in high-phosphorus ooidal ironstones: a case study of the Kamysh-Burun deposit (Azov–Black Sea iron Province). *Ore Geology Reviews*, 2020, vol. 127, 103827.
53. 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.
54. Afify A.M., Sanz-Montero M.E., Calvo J.P. Differentiation of ironstone types by using rare earth elements and yttrium geochemistry – a case study from the Bahariya region, Egypt. *Ore Geology Reviews*, 2018, vol. 96, pp. 247–261.

Received: 1 November 2022.

Reviewed: 17 January 2023.

Information about the authors**Natalia A. Kalinina**, postgraduate student, National Research Tomsk Polytechnic University.**Maxim A. Rudmin**, Cand. Sc., associate professor, National Research Tomsk Polytechnic University.