

На правах рукописи



НЕКИПЕЛОВА Анна Владиславовна

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

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

Новосибирск - 2023

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

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

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

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

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

Защита состоится **«21» декабря 2023 г.** в 10-00 часов на заседании
диссертационного совета 24.1.050.02 в Федеральном государственном
бюджетном учреждении науки Институте геологии и минералогии им. В.С.
Соболева Сибирского отделения РАН (в конференц-зале).

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

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

Автореферат разослан «29» октября 2023 г.

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



ВВЕДЕНИЕ

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

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

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

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

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

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

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

Основные защищаемые положения

1. В керченских железных рудах вивианит и анапайт возникли на разных этапах преобразования рудного осадка. Вивианит ($Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$) неоднократно кристаллизовался на раннедиагенетической стадии созревания осадка; источником железа были восстановленные поровые воды, а фосфора – продукты биодеградации белковых тел моллюсков. Кристаллизация анапайта ($Ca_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$) связана с эпизодом повторного погружения уже консолидированной рудной толщи ниже уровня моря, что доказывает наличие геохимических меток морской воды в его $(REE+Y)_N$ спектре. Оба минерала бедны ΣREE (0.60-30.0 ppm) и не вносят заметного вклада в интегральный редкоземельный бюджет керченских железных руд.

2. Максимальные концентрации REE и Y присущи оолитовым разностям керченских железных руд: коричневые руды содержат $\Sigma REE = 300-570$ ppm, а икряные – 410-700 ppm. В тонких (< 0.25 мм) фракциях этих руд количество ΣREE возрастает на порядок (1100-3000 ppm), преимущественно за счет накопления MREE и LREE. Главными концентраторами LREE являются аутигенные рабдофаноподобные фазы ($LREE(PO_4) \cdot nH_2O$).

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

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

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

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

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

ГЛАВА 1. ООЛИТОВЫЕ ЖЕЛЕЗНЫЕ РУДЫ КЕРЧЕНСКОГО ПОЛУОСТРОВА: ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

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

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

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

Q₁^{1kl}, 26 м) и четвертичными (Q, 5-20 м) глинистыми осадками. Промышленные керченские руды подразделяют на *табачные, коричневые и икряные*. Карбонатные руды относятся к категории бедных [Малаховский, 1956; Юрк и др., 1960; Шнюков, 1965; Голубовская, 2001].

Табачные руды залегают в основании рудного пласта и абсолютно доминируют только в центральной части мульды. Их доля в общем балансе запасов составляет 60-70 % при среднем содержании Fe₂O₃ – 40-53 мас. %. Свежие табачные руды состоят главным образом из богатого Fe⁺² триоктаэдрического смектита (ферросапонита [Chukanov, 2005]) и легко окисляются в контакте с атмосферой. В них присутствуют фрагменты раковин моллюсков, костные останки млекопитающих, а также аутигенные фосфаты Fe²⁺ и Ca-Fe²⁺. Табачные руды рассматриваются как продукты диагенеза первичных коллоидных Fe осадков, возникших в неглубоких застойных лагунах. В изученных обнажениях руды этого типа не сохранились.

Коричневые руды являются продуктом окисления табачных руд и доминируют в краевых частях мульды. Их доля в общем балансе запасов составляет 30-40 %, среднее содержание Fe₂O₃ – 57 мас. %. Коричневые руды слабо сцементированы и состоят из Fe-(окси)гидроксидных оолитов (± псевдооолитов), погруженных в Fe-силикатный цемент (ферросапонит и продукты его изменения). Набор второстепенных минералов в коричневых и табачных рудах подобен.

Икряные руды залегают в верхах рудной толщи, их доля в общем балансе составляет ≤ 10 % при среднем содержании Fe₂O₃ – 53 мас. % и MnO – 7.2 мас. %. Это рыхлые породы, преимущественно сложенные Fe(Mn)-(окси)гидроксидными псевдооолитами. Икряные руды квалифицируют как пляжные осадки, сформированные на отмелях или в зоне действия нагонных волн, и интерпретируют как продукты перемыва и переотложения рудного материала [Юрк и др., 1960; Шнюков, 1965].

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

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Аналитические исследования проведены в ЦКП Многоэлементных и изотопных исследований ИГМ СО РАН (г. Новосибирск) и в Южно-Уральском федеральном научном центре минералогии и геоэкологии (ИОУ ФНЦ МиГ УрО РАН, г. Миасс). Был выполнен детальный анализ валовых проб руд и пород Камыш-Бурунской мульды, а также индивидуальных компонентов руд: рудных частиц, цементов, гранулометрических фракций слабосцементированных руд, выделенных без предварительной механической обработки (≤ 0.074 мм (фракция А); 0.074-0.1 мм (В); 0.1-0.25 мм (С); 0.25-0.5 мм (D); 0.5-1 мм (E); 1-3 мм (F); 3-5 мм (G); 5-10 мм (H); > 10 мм (I)) и отдельных минералов. Количественный рентгенофазовый анализ пород выполнен на дифрактометре SHIMADZU XRD-6000. Макроэлементный состав пород определен методом РФА с использованием рентгеновского спектрометра ARL-9900-XP (Thermo Fisher Scientific Ltd), а их микроэлементный состав – МС-ИСП на спектрометре Agilent 7700х. Содержания Fe(II) в породах определены методом «мокрой химии». Изучение морфологии и химического состава минеральных агрегатов проведено методом СЭМ на микроскопе MIRA3-LMU с системой микроанализа AZtec Energy Xmax-50+. Определение химического состава Fe²⁺ и Са-

Fe²⁺ фосфатов выполнено методом PCMA на микроанализаторе Camebax-Micro JXA-8100; их микроэлементный состав определен методом ЛА-МС-ИСП на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой Agilent 7700x с лазерной приставкой New Wave Research UP-213. Изотопный состав углерода и кислорода карбонатов был определен в постоянном токе гелия на масс-спектрометре FINNIGAN MAT 253 с приставкой GasBench II.

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

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

Fe-Mn карбонатные руды состоят из микритовых карбонатов (~90 об. %), среди которых рассеяны рудные оолиты (рис. 2б). Карбонаты образуют практически непрерывный ряд составов от сидерита до родохрозита: (Fe_{0.00-0.90}Mn_{0.02-0.83}Ca_{0.06-0.33}Mg_{0.00-0.09})(CO₃) и характеризуются широкими вариациями изотопного состава углерода (δ¹³C от - 9.1 до - 36.3 ‰ V-PDB) на фоне малой вариативности величины δ¹⁸O (от - 3.2 до - 4.7 ‰ V-PDB).

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

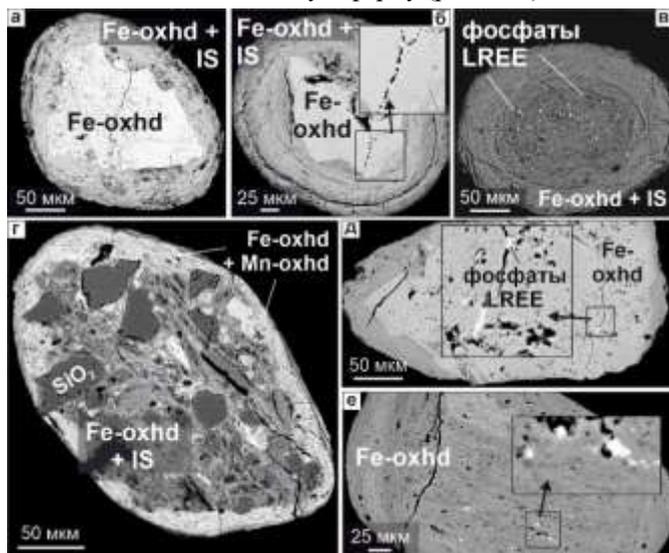


Рис. 3. Строение типичных рудных частиц из коричневых (а-в) и икряных (г-е) руд. Изображения в обратно рассеянных электронах. (а, б) Оолиты с ядрами, рассеянными слепыми трещинами. (в) Безъядерный оолит с сегрегациями фосфатов LREE. (г) Псевдооолит с тонкой оболочкой из (окси)гидроксидов Fe и Mn. (д,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

ядра, сложенные массивным Fe-(окси)гидроксидами и обрамлены тонкими (~ 10 мкм) концентрами. В слепых трещинах, секущих ядра оолитов, спорадически присутствуют водные фосфаты LREE. Состав ядер укладывается в узкий диапазон (мас. %): SiO₂ – 2.1-3.3, Al₂O₃ – 1.5-2.8, Fe₂O₃ общ – 62.9-71.4, MnO – 0.3-0.7, CaO – 0.3-0.6, P₂O₅ – 2.3-2.9. Состав концентров более вариативен (мас. %): SiO₂ – 1.4-5.1, Al₂O₃ – 0.9-3.2, Fe₂O₃ общ – 51.8-66.5, MnO – 0.3-1.2, CaO – 0.5-1.8, P₂O₅ – 2.0-6.5. Цемент состоит из продуктов окисления ферросапонита (железистый иллит-сметит, IS), содержит кварц и фрагменты арагонитовых раковин моллюсков. Значения δ¹³C (от - 0.4 до - 2.4 ‰) и δ¹⁸O (от - 3.5 до - 5.1 ‰ V-PDB) в арагоните близки к таковым в морских биогенных карбонатах [Campbell, 2006].

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

В коричневых рудах были обнаружены *вивианит* и *анапаит* – типоморфные фосфаты керченских руд. Вивианит ((Fe_{2.35-2.98}Mg_{0.00-0.33}Mn_{0.00-0.36}Ca_{0.00-0.21})P_{1.99-2.01}O₈ · 8H₂O) образует сростки пластинчатых кристаллов (0.5-10 мм) внутри раковин моллюсков и радиально-лучистые агрегаты в руде (рис. 4). Минерал значительно обогащен (в мас. %): MnO (до 5.3), CaO (до 4.4) и MgO (до 3.8). Анапаит (Ca_{1.96-2.00}(Fe_{0.85-0.96}Mg_{0.01-0.19}Mn_{0.00-0.03})(P_{1.99-2.00}S_{0.00-0.01})O₈ · 4H₂O) образует расщепленные таблитчатые кристаллы (0.2-2 мм), друзы и, иногда сферолиты размером до 1 см. Он инкрустирует стенки протяженных (до 1 м) субгоризонтальных трещин мощностью 1-1.5 см. Составы этих фосфатов указывают на их образование в опресненных морских обстановках [Nekipelova et al., 2023].

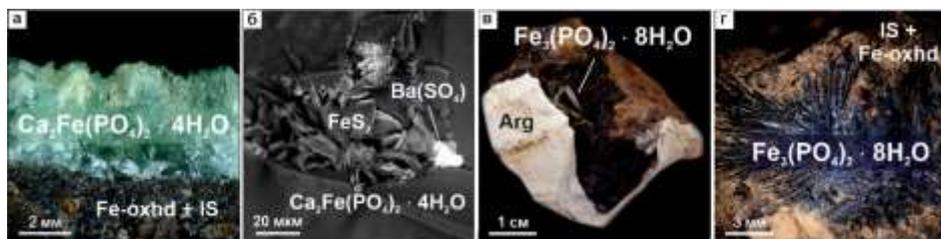


Рис. 4. Облик анапаита, вивианита и ассоциирующих с ними минералов. Оптические фотографии (а, в, г) и изображение в обратно рассеянных электронах (б).

Икряные руды представляют собой чёрно-коричневые разномерные пески, местами слабощементированные (рис. 26). Они на 90-95 об. % сложены псевдооолитами неправильной формы и варьирующего размера: 0.1-0.6 мм по малой оси и 0.2-1.4 мм по большой оси. Состав псевдооолитов (мас. %): SiO₂ – 2.3-15.2, Al₂O₃ – 1-5.7, Fe₂O₃ общ – 50.5-76.3, MnO – 0.4-5.6, MgO – 0.6-1.5, CaO – 0.4-1.6, P₂O₅ – 1.7-4.1. Окружающие их узкие (20-30 мкм) каймы обрастания сходны с корками пустынного загара и обогащены MnO (13.5-51.1 мас. %) и V₂O₃ (до 2.28 мас. %). Содержания прочих элементов в каймах широко варьируют (мас. %): SiO₂ – 9.2-33.9,

Al_2O_3 – 0.2-5.7, Fe_2O_3 _{общ} – 3.9-35.8, MgO – 0.3-1.9, CaO – 0.9-2.8, P_2O_5 – 0.3-2.0. В рудные частицы включены слабоокатанные зерна кварца, полевых шпатов, изредка рутила, циркона, а также ксенотима и монацита. В слепых трещинах внутри псевдооолитов часто локализованы водные фосфаты LREE (рис. 3г-е).

В локальных участках икряных руд, сцементированных родохрозитом, содержание гетита снижается до 50-85 %. Родохрозит ($Mn_{0.56-0.83}Ca_{0.14-0.39}Fe_{0.00-0.08}Mg_{0.00-0.08}$)(CO_3) образует сростки изометричных индивидов и псевдоморфозы по раковинам моллюсков. Минерал характеризуется величинами $\delta^{18}O$ от - 5.5 до - 8.6 ‰ и $\delta^{13}C$ от - 12.9 до - 19.0 ‰ V-PDB.

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

Химический состав руд и их компонентов. Информация о содержаниях макро- и микроэлементов в железных рудах Камыш-Бурунской мульды суммирована в табл. 1. Карбонатные руды обладают минимальными содержаниями Fe_2O_3 , V, Zr и Th, но наиболее богаты MnO и CaO. Отношение в них FeO/Fe_2O_3 вариативно и определяется количеством рудных частиц и интенсивностью гипергенных изменений. Карбонатные руды содержат ΣREE (130-421 ppm); относительно PAAS они вдвое богаче MREE ($Gd_N/La_N = 1.7-2.6$) и могут быть слабо обогащены HREE ($Yb_N/La_N = 0.9-1.6$). Во всех $(REE+Y)_N$ спектрах карбонатных руд присутствует отчетливая положительная Eu^* (1.2-2.5) аномалия, тогда как отрицательная Y^* аномалия ярко выражена только в Fe-Mn карбонатных рудах (0.6-0.7) и не характерна для родохрозитовых руд (1.1-1.3) (рис. 5).

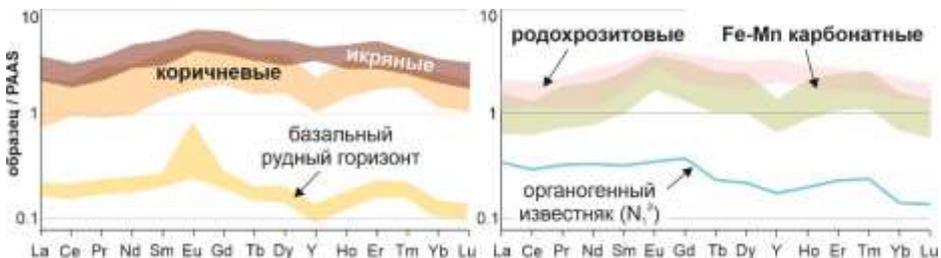


Рис. 5. PAAS-нормализованные $(REE+Y)_N$ спектры валовых проб руд и пород Камыш-Бурунской мульды.

Коричневые руды наиболее богаты аллотигенным материалом и аккумулируют максимальные количества SiO_2 , Zr и Th. Содержания в них V и As умеренные, а Ca, Mn, Mg и Sr – низкие. Концентрации Fe_2O_3 широко варьируют и определяются соотношением между рудными частицами и измененным силикатным цементом в конкретном образце. Химические составы валовых проб и грубых фракций (≥ 0.25 мм) коричневых руд близки: их отличают умеренные (288-694 ppm) содержания ΣREE при сопоставимом с карбонатными рудами уровне обогащения MREE

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

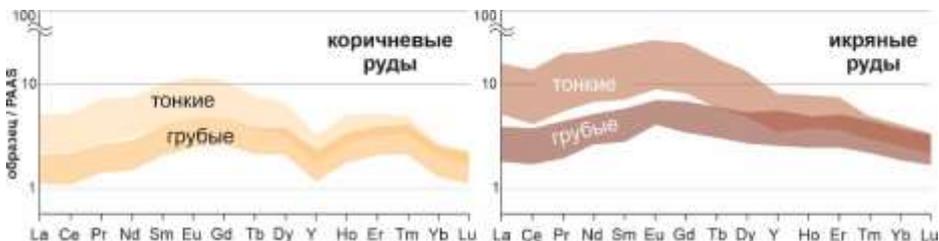


Рис. 6. ПААС-нормализованные $(REE+Y)_N$ спектры грубых (≥ 0.25 мм) и тонких (< 0.25 мм) фракций коричневых и икряных руд Камыш-Бурунской мульды.

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

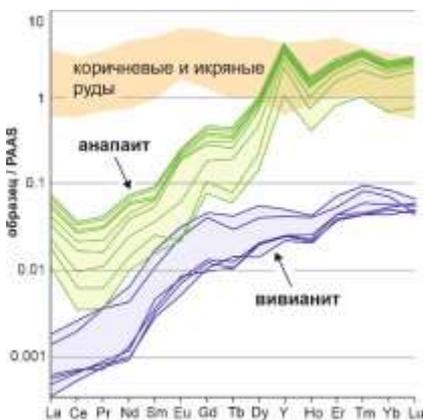


Рис. 7. ПААС-нормализованные $(REE+Y)_N$ спектры анапайтов и вивианитов из керченских руд.

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

Вивианит и анапайт крайне бедны редкоземельными элементами: средние содержания ΣREE в анапайтах составляют 3.82 ppm, а в вивианитах – 0.93 ppm. Нормализованному спектру $(REE+Y)_N$ анапайтов присущи отчетливые аномалии: умеренная отрицательная Ce^* , слабая положительная Eu^* , сильная положительная Y^* . Однако их главной особенностью является аномальное обогащение HREE ($Yb_N/La_N = 11.1-144$) (рис. 7). Индикаторное отношение Y/Ho, характеризующее анапайт ($X_{cp} = 59.2$), близко к таковому морской воды ($Y/Ho_{\text{морская вода}}$

≈ 60) и однозначно указывает на гидрогенный источник REE [Chen et al., 2015], задействованный в образовании этого минерала. Спектры (REE+Y)_N вивианитов демонстрируют обогащение MREE (Gd_N/La_N = 15.6-33.9) и HREE (Yb_N/La_N = 43-145) и лишены отчетливых аномалий.

Минералы-концентраторы REE. Поиск и идентификация минералов-концентраторов REE были выполнены методом СЭМ. Единичные слабоокатанные зерна и обломки (10-30 мкм) аллотигенных монацита ((Ce_{0.45-0.63}La_{0.09-0.41}Nd_{0.05-0.28}Pr_{0.00-0.07}Th_{0.00-0.08}Y_{0.00-0.05}Sm_{0.00-0.04}Gd_{0.00-0.02}U_{0.00-0.01})PO₄) и ксенотима ((Y_{0.78-0.93}Dy_{0.07-0.04}Er_{0.0-0.04}Yb_{0.00-0.04}Gd_{0.00-0.04}Ho_{0.00-0.02}Sm_{0.00-0.01}Eu_{0.00-0.01}Tb_{0.00-0.01}Tm_{0.00-0.01})PO₄) обычно локализованы в цементе. В рудных частицах, преимущественно в слепых трещинах, были обнаружены обильные скопления аутигенных фосфатов LREE. Атомные отношения ΣLREE и P в этих фазах близки к 1:1; главные катионы – Ce, La, Ca, Nd, Pr; концентрации Th и U ниже пределов их обнаружения; постоянный дефицит суммы указывает на присутствие воды. На этом основании фосфаты LREE из керченских руд были отнесены к разряду фаз рабдофанового типа (LREE(PO₄) · nH₂O) (табл. 2).

По особенностям морфологии и состава аутигенные фосфаты LREE подразделяются на два типа. Первый – это обильные субмикронные (< 1 мкм) индивиды хлопьевидной формы с умеренным содержанием CaO (X_{ср} = 2.8 мас. %). Их составы (La_{0.03-0.23}Ca_{0.02-0.49}Ce_{0.01-0.56}Pr_{0.00-0.12}Nd_{0.00-0.16}Sm_{0.00-0.15}Gd_{0.00-0.02})PO₄ · nH₂O позволяют квалифицировать эти фазы как ограниченные твердые растворы между фазами рабдофанового типа и броккитом: Ce(PO₄) · nH₂O – (Ca,Ce,Th)(PO₄) · H₂O. Фосфаты второго типа встречаются реже, обладают веретенообразной или округлой формой и достигают 2 мкм. Они богаче CaO (X_{ср} = 6.3 мас. %) и содержат SO₃ (X_{ср} = 1.9 мас. %). Состав (Ce_{0.23-0.42}Ca_{0.22-0.47}La_{0.09-0.20}Nd_{0.10-0.15}Pr_{0.03-0.05}Y_{0.00-0.05}Sm_{0.00-0.03}(P_{0.82-0.98}S_{0.02-0.18})O₄) · nH₂O позволяет отнести эти фазы к твердым растворам серии рабдофан-тристрамит: Ce(PO₄) · nH₂O – (Ca,U,Fe³⁺)(PO₄),(SO₄) · 2H₂O. Таким образом, в тонких фракциях керченских железных руд, которые аномально обогащены REE, основной ресурс LREE связан с аутигенными фосфатами, тогда как собственных минералов MREE обнаружено не было.

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

Механизмы аккумуляции REE и Y в морских Fe-Mn осадках. Главным источником REE в океане признан речной сток и заключенное в нем влекомое, взвешенное и растворенное вещество [Дубинин, 2004; Bau et al., 2014]. Наиболее распространенными минералами REE, переносимыми реками во влекомом и взвешенном состоянии, являются монацит ((LREE,Th)PO₄) и ксенотим ((Y,HREE)PO₄).

Растворенный речной сток состоит из коллоидной и истинно растворенной компонент. При смешении речных и морских вод происходит эффективное удаление REE из раствора во взвесь путем коагуляции коллоидов и сорбции REE на поверхности разнообразных частиц. В растворах фракционированием REE и Y управляет конкуренция между процессами их комплексообразования и адсорбцией на различных матрицах. В морских водах (pH = 7-8) лантаноиды образуют карбонатные комплексы: преимущественно монокарбонатные – [Ln(CO₃)⁺] и бикарбонатные [Ln(CO₃)₂]⁻. В морских водах Fe-(окси)гидроксиды, имеющие положительно заря-

женную поверхность, сорбируют комплексы $[\text{Ln}(\text{CO}_3)_2]^-$ и опережающее аккумулируют MREE [Quinn et al., 2006]. В теории Mn-(окси)гидроксиды, поверхность которых заряжена отрицательно, должны избирательно сорбировать комплексы $[\text{Ln}(\text{CO}_3)_2]^+$ и $[\text{Y}(\text{CO}_3)_2]^+$ [Bau, Koschinsky, 2009]. Одновременно (окси)гидроксиды Mn способны катализировать окисление Ce(III) до Ce(IV) и затем удерживать Ce(IV) на своей поверхности [Seto, Akagi, 2008]. В морских осадках Mn-(окси)гидроксидам обычно присуще слабое обогащение MREE и положительные аномалии Ce^* и Y^* [Surya Prakash, 2012]. В насыщенных O_2 морских водах окисление Ce^{3+} до Ce^{4+} часто сопровождается образованием малорастворимого церианита (CeO_2) [Ohta, Kawabe, 2001], который накапливается в осадке. Как следствие, спектр распределения $(\text{REE} + \text{Y})_N$ морской воды демонстрирует обогащение HREE в сочетании с отрицательной Ce^* и положительной Y^* аномалиями [Nozaki, 2001]. Указанные особенности распределения REE между морской водой и сосуществующими с ней минеральными сорбентами устойчивы и являются их геохимическими метками.

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

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

Морские прибрежные Fe(Mn)-(окси)гидроксидные осадки (в частности, керченские оолитовые Fe руды) систематически обогащены не только REE, но и фосфором (среднее содержание P_2O_5 в рудах мира – 1.56 мас. %; в керченских рудах – 2.4 мас. %). Фосфор преимущественно сорбирован на Fe(Mn)-(окси)гидроксидах в форме $(\text{PO}_4)^{3-}$ [Gao, Mucci, 2003]. Циклическое растворение Fe(Mn)-(окси)гидроксилов сопровождается одновременным накоплением в поровых водах $(\text{PO}_4)^{3-}$ и REE^{3+} с преобладанием LREE [Liu et al., 2017]. С учетом низкой растворимости гидратированных фосфатов LREE ($\log K_{\text{sp}}^0 = -24 \div -26$ при $T = 25^\circ\text{C}$ [Jonasson et al., 1985]), высвобождение в раствор даже минимальных количеств LREE способствует быстрому осаждению твердых фосфатов LREE (фаз рабдофанового типа).

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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

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

В совокупности характеристики распределения REE и Y в различных типах руд и их индивидуальных компонентах (размерных фракциях, и аутигенных минералах – фосфатах LREE, Fe²⁺ и Ca-Fe²⁺, карбонатах Fe и Mn) а также изотопно-геохимические характеристики аутигенных карбонатов являются эффективным инструментом реконструкции седиментационных обстановок образования осадочных Fe руд. Комплекс полученных данных свидетельствует, что керченские руды формировались в опресненных лагунах и лиманах в осциллирующих окислительно-восстановительных условиях при ограниченном поступлении терригенного материала, что целиком согласуется с общепринятыми представлениями об образовании оолитовых железных руд Керченского полуострова. Значительное влияние на фазовый и микроэлементный состав керченских руд оказала интенсивность биотических процессов на стадии раннего диагенеза железистого осадка и в ходе его дальнейших гипергенных преобразований. Особенности накопления REE в керченских рудах характеризует их как перспективный тип нетрадиционного редкоземельного сырья.

Список публикаций по теме диссертации.

Статьи в рецензируемых научных журналах по списку ВАК:

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

Тезисы докладов:

1. **Nekipelova A.V.**, Sokol E. V., Artemyev D.A., Kozmenko O.A., Kokh S.N. Anapaite from the Kerch Oolitic Iron Ores: Geochemical Signals and Environment Marker. *Book of Abstracts XIX International Meeting On Crystal Chemistry, X-Ray Diffraction And Spectroscopy Of Minerals*, 2019, p. 115.
2. **Некипелова А.В.**, Кох С.Н., Сокол Э.В., Козьменко О.А., Артемьев Д.А. Аутигенные фосфаты Fe²⁺ и Ca-Fe²⁺ из керченских железных руд: PЗЭ+Y характеристики и условия образования. *Металлогения древних и современных океанов*, 2020, т. 1, с. 60-65.
3. **Некипелова А.В.**, Сокол Э.В., Кох С.Н. LREE, MREE, HREE, U и Th – ключевые компоненты редкоземельных руд различных генетических типов. *Материалы VI Международной конференции «Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека»*, 2021, т. 1, с. 392-397.
4. **Nekipelova A.V.**, Sokol E. V., Kokh S.N. Formation Conditions of Fe-Mn Carbonates from Kerch Ironstones: Evidence from Stable Isotopes. *Proceedings of X International Siberian Early Career GeoScientists Conference*, 2022, p. 33-35.
5. **Некипелова А.В.** Реконструкция условий седиментации и диагенеза керченских руд на базе геохимических данных. *Металлогения древних и современных океанов*, 2023, т. 1, с. 52-55.

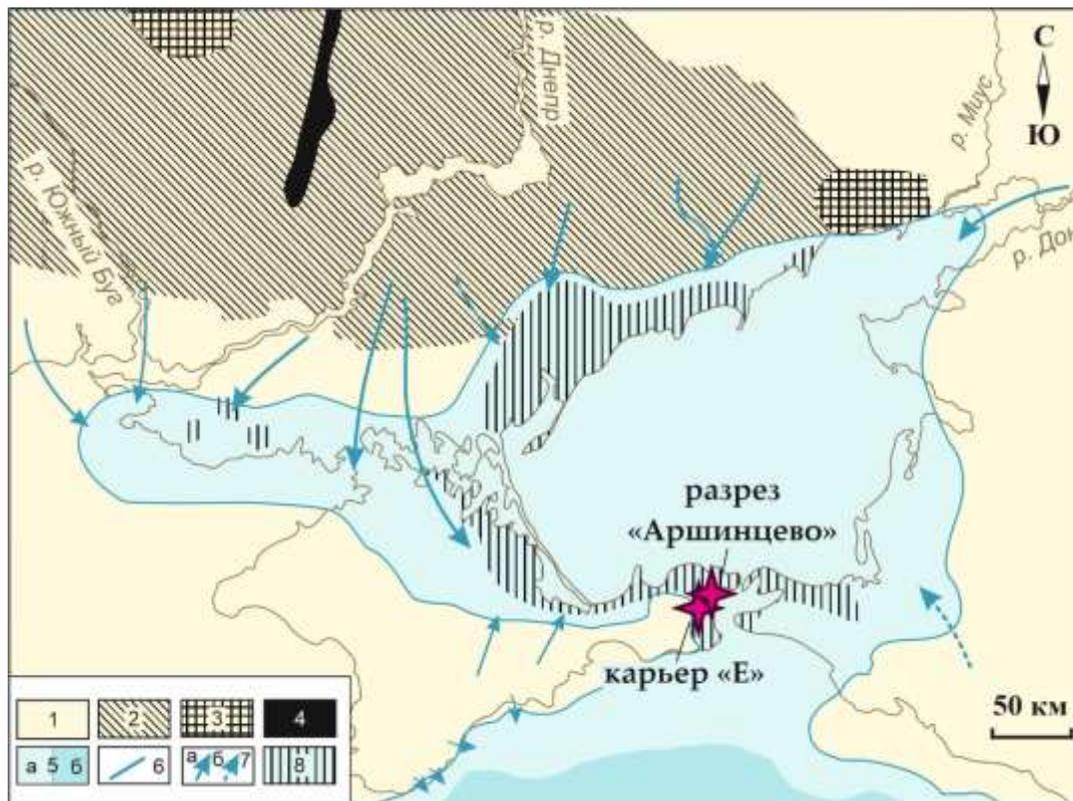


Рис. 1. Палеогеографическая схема киммерийского (N_2^1) бассейна седиментации Северного Причерноморья; составлена автором по материалам [Ковалев и др., 1957; Шнюков, 1965; Клочков и др., 1984; Лимонов, 1992]: 1 – суша, 2 – выступ фундамента Восточно-Европейской платформы (Украинский щит, AR-PR); 3-4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

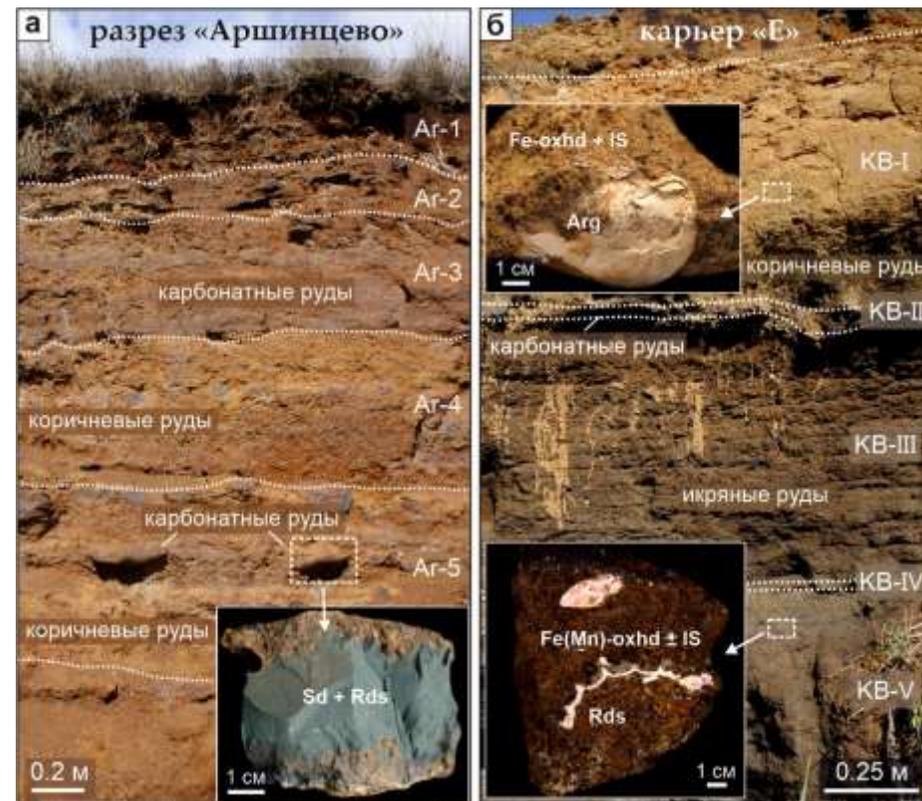
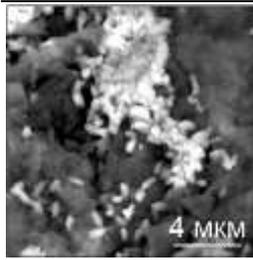
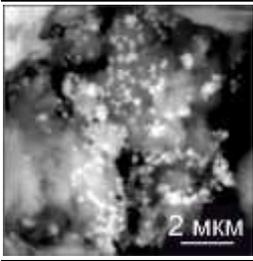
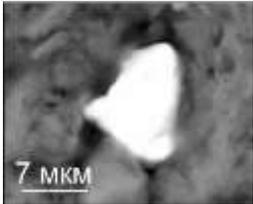
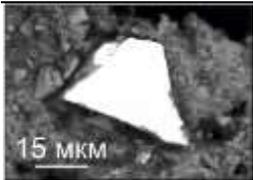


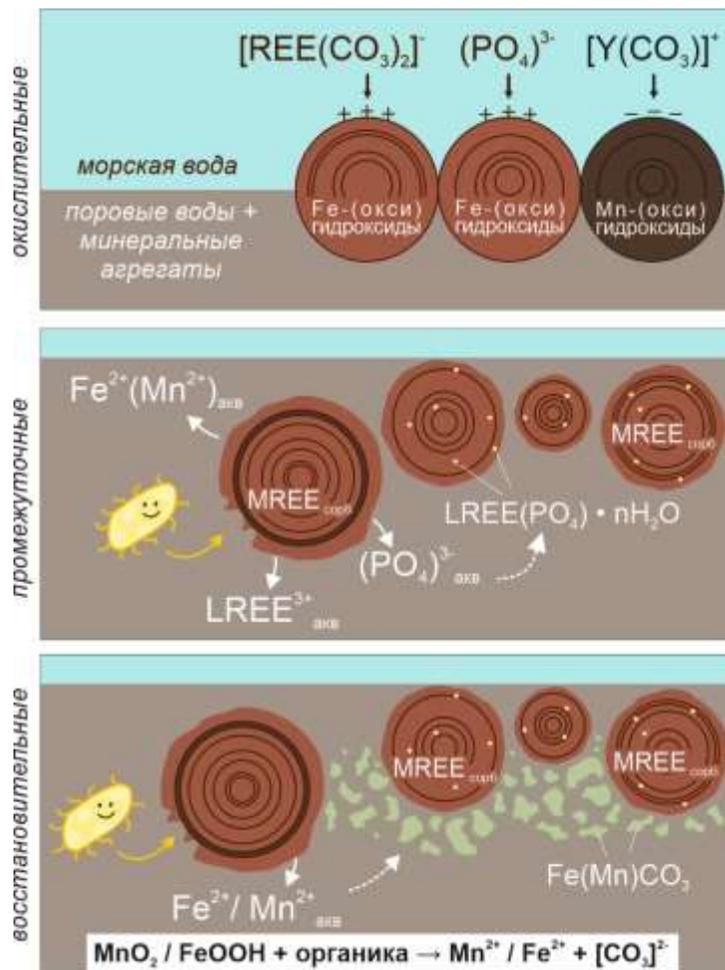
Рис. 2. Облик керченских железных руд (сентябрь 2020 г.), вскрытых в береговом обрыве Чёрного моря, разрез «Аршинцево» (а) и в северном борту карьера «Е» (б). Сокращения названий минералов (здесь и далее): Arg = арагонит; Fe-oxhd = Fe-(окси)гидроксиды; IS = железистый иллит-сметит (ферросапонит), Mn-oxhd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

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

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

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

Изображения в обратно рассеянных электронах	Компоненты, мас. %												
	Аутигенный фосфат LREE (рабдофан - тристримит)												
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Ce ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Pr ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SO ₃	Сумма	
	3.87	1.85	6.01	4.34	20.77	11.48	2.24	6.05	1.21	19.64	0.40	77.86	
	3.83	2.32	19.64	7.16	14.47	7.75	1.78	6.67	<0.3	23.72	3.00	90.34	
	3.70	2.04	17.26	6.91	14.25	7.10	1.47	6.79	<0.3	22.25	2.92	84.69	
	2.95	0.60	13.20	7.02	13.84	9.07	2.25	8.17	<0.3	23.65	1.32	82.07	
	1.16	0.68	21.05	6.04	12.83	7.62	2.02	7.83	<0.3	20.14	1.35	80.72	
	3.44	1.83	23.81	6.27	12.52	6.07	2.07	6.22	1.25	19.00	2.50	84.98	
	3.19	1.47	19.62	7.96	10.26	5.09	1.85	5.95	1.23	18.77	3.70	79.09	
	2.20	1.19	20.56	6.14	12.16	7.83	1.91	7.48	<0.3	19.48	1.65	80.60	
	1.35	0.79	27.73	5.81	11.37	7.45	1.60	7.12	<0.3	18.72	1.32	83.26	
	Аутигенный фосфат LREE (фаза рабдофанового типа)												
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	CaO	Ce ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Pr ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SO ₃	Сумма	
	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	0.53	34.56	16.97	3.48	9.94	30.20	<0.3	95.68	
	1.18	0.43	3.76	<0.3	0.41	30.13	14.55	2.94	10.65	29.15	<0.3	93.20	
	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	1.04	29.54	14.62	<0.3	10.53	29.15	<0.3	84.88	
	6.42	2.51	9.18	6.59	4.58	18.72	9.08	2.36	7.55	18.95	<0.3	85.94	
	<0.3	<0.3	15.44	<0.3	7.29	10.13	5.44	<0.3	6.80	22.48	<0.3	67.58	
	<0.3	<0.3	19.41	<0.3	14.18	8.70	1.81	8.22	<0.3	26.23	<0.3	78.55	
	<0.3	<0.3	18.47	<0.3	15.65	7.90	1.83	7.79	1.32	27.42	<0.3	80.38	
	Аллотигенный (детритовый) ксенотим												
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	Gd ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Сумма	
	1.43	<0.3	<0.3	2.01	3.48	5.66	1.41	3.76	3.31	32.08	35.72	88.86	
	1.43	<0.3	1.84	<0.3	4.20	7.13	1.60	4.54	2.54	31.62	35.08	89.98	
	2.91	<0.3	0.75	1.59	2.34	4.45	1.08	3.97	3.63	31.56	31.44	83.72	
	3.08	<0.3	6.81	<0.3	1.59	4.84	<0.3	3.45	2.47	29.25	31.19	82.68	
	3.92	0.94	9.88	<0.3	2.60	5.76	1.47	3.33	2.22	28.80	30.93	89.85	
	4.41	<0.3	3.63	2.61	<0.3	4.88	<0.3	<0.3	<0.3	24.41	27.70	67.64	
	Аллотигенный (детритовый) монацит												
	SiO ₂	FeO	Ce ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Pr ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	ThO ₂	UO ₂	P ₂ O ₅	Сумма	
	0.56	1.43	24.73	11.08	2.90	10.17	2.27	1.65	8.55	0.95	29.51	93.80	
	<0.3	<0.3	31.16	13.42	3.78	11.13	<0.3	<0.3	1.12	<0.3	29.03	89.64	
	<0.3	<0.3	29.24	14.85	3.44	12.12	2.24	1.28	4.30	0.58	29.74	97.79	
	<0.3	<0.3	29.30	15.30	3.10	11.90	2.60	1.06	3.78	0.38	30.40	97.82	
	<0.3	<0.3	31.40	14.50	2.86	12.50	1.97	1.33	2.56	0.42	30.82	98.36	
	<0.3	<0.3	31.77	19.55	3.57	11.43	<0.3	<0.3	2.97	0.30	29.86	99.45	



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

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

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

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

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

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

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

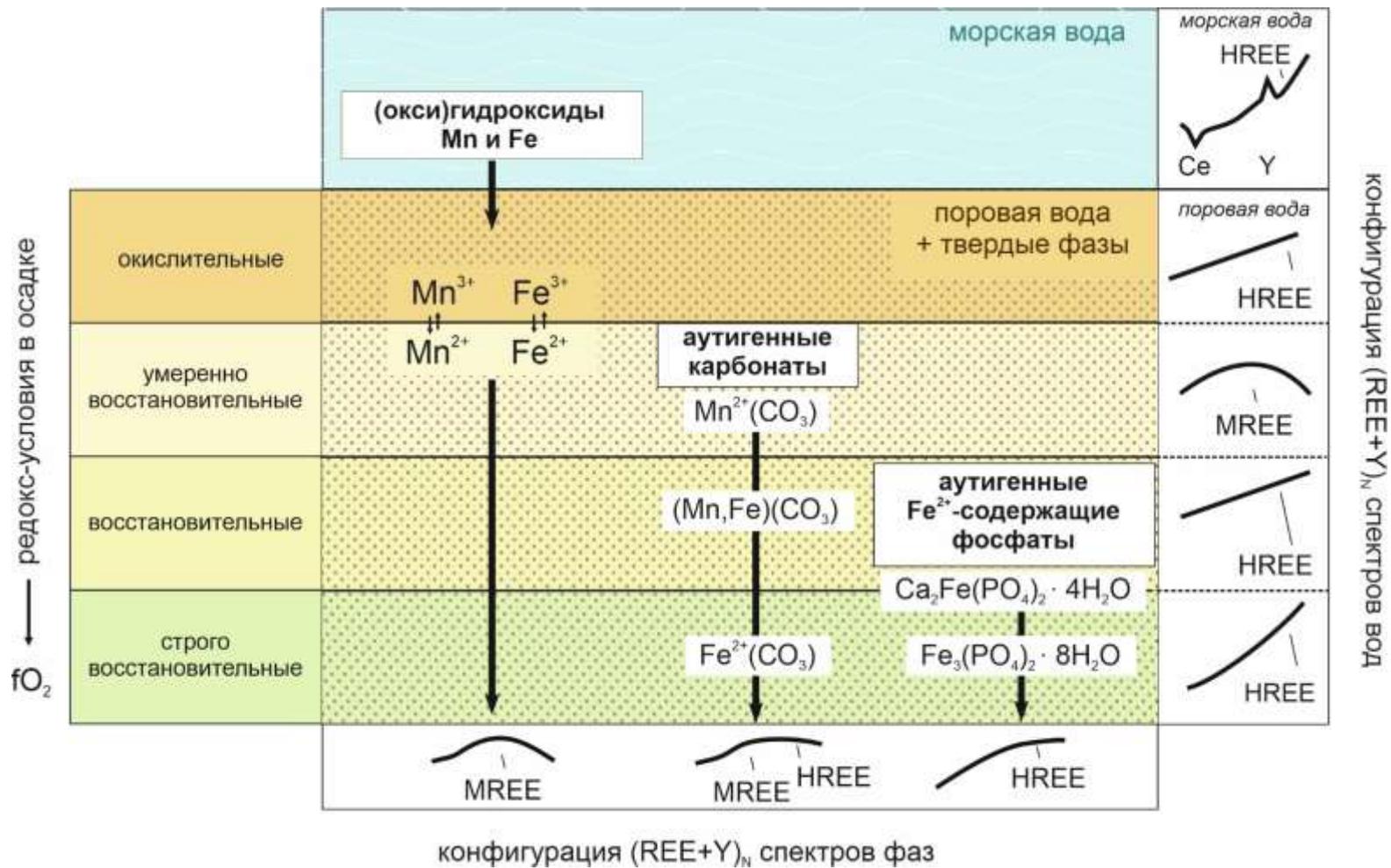


Рис. 9. Модель распределения REE+Y в морских осадках сложного состава в применении к осадочным оолитовым железным рудам. Составлено с использованием модифицированной схемы [Yang et al., 2017].



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

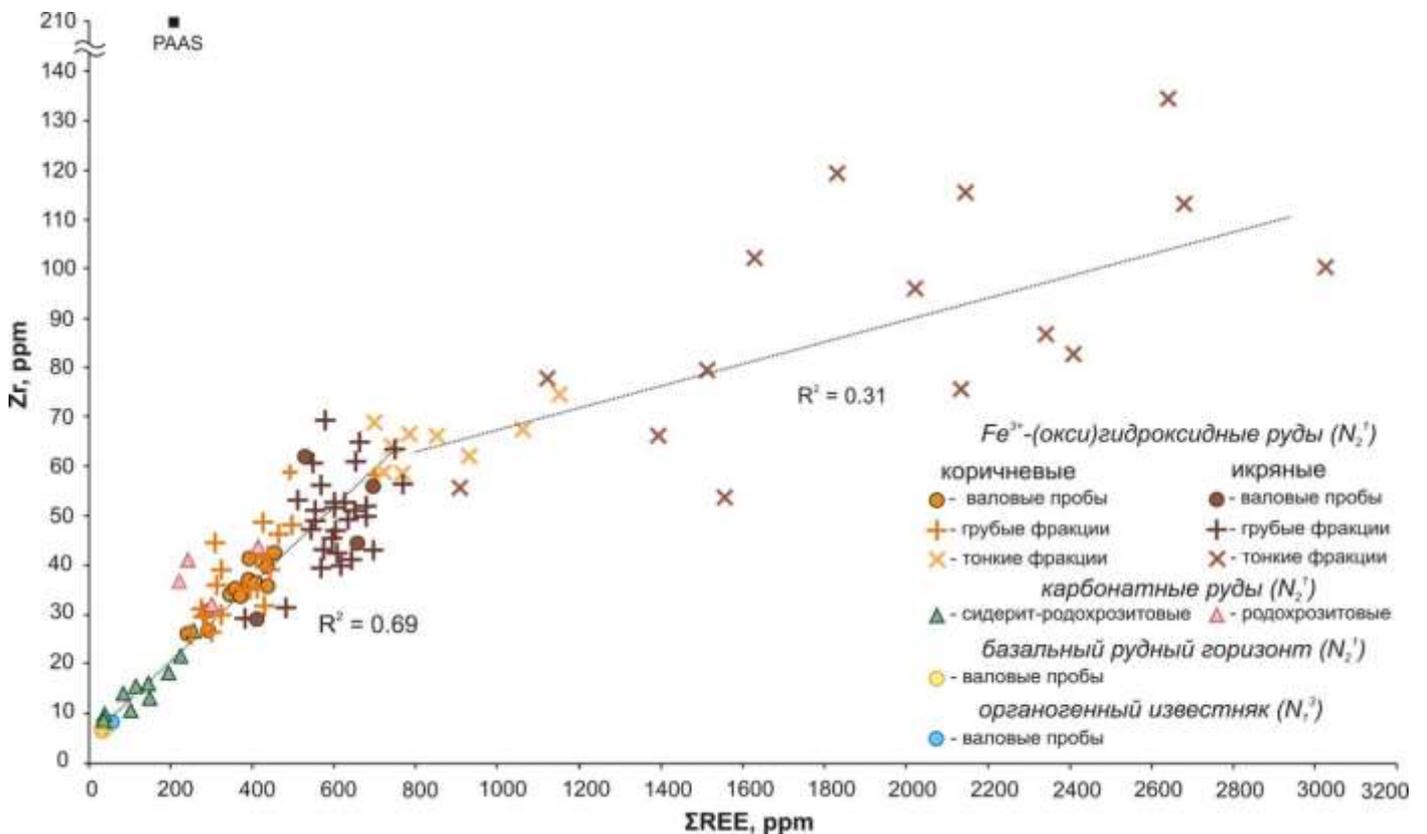


Рис. 11. Положение фигуративных точек составов проб киммерийских и понтийских осадков на диаграмме $\Sigma REE-Zr$. Состав постархейского австралийского глинистого сланца (PAAS) по данным [Taylor, McLennan, 1985]. На диаграмме в области низких и умеренных концентраций ΣREE (до 500 ppm) точки составов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

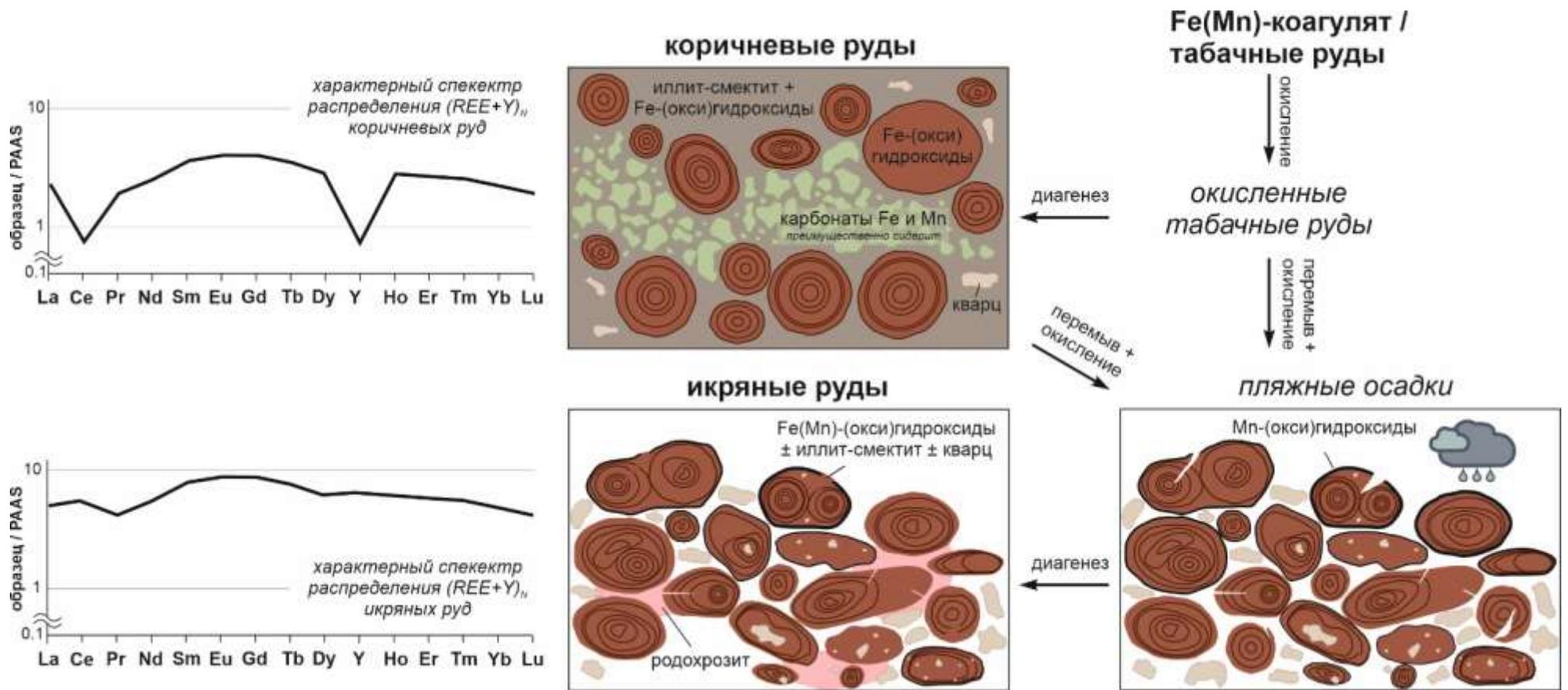


Рис. 12. Обобщенная схема, иллюстрирующая механизмы формирования коричневых и икрыных руд.

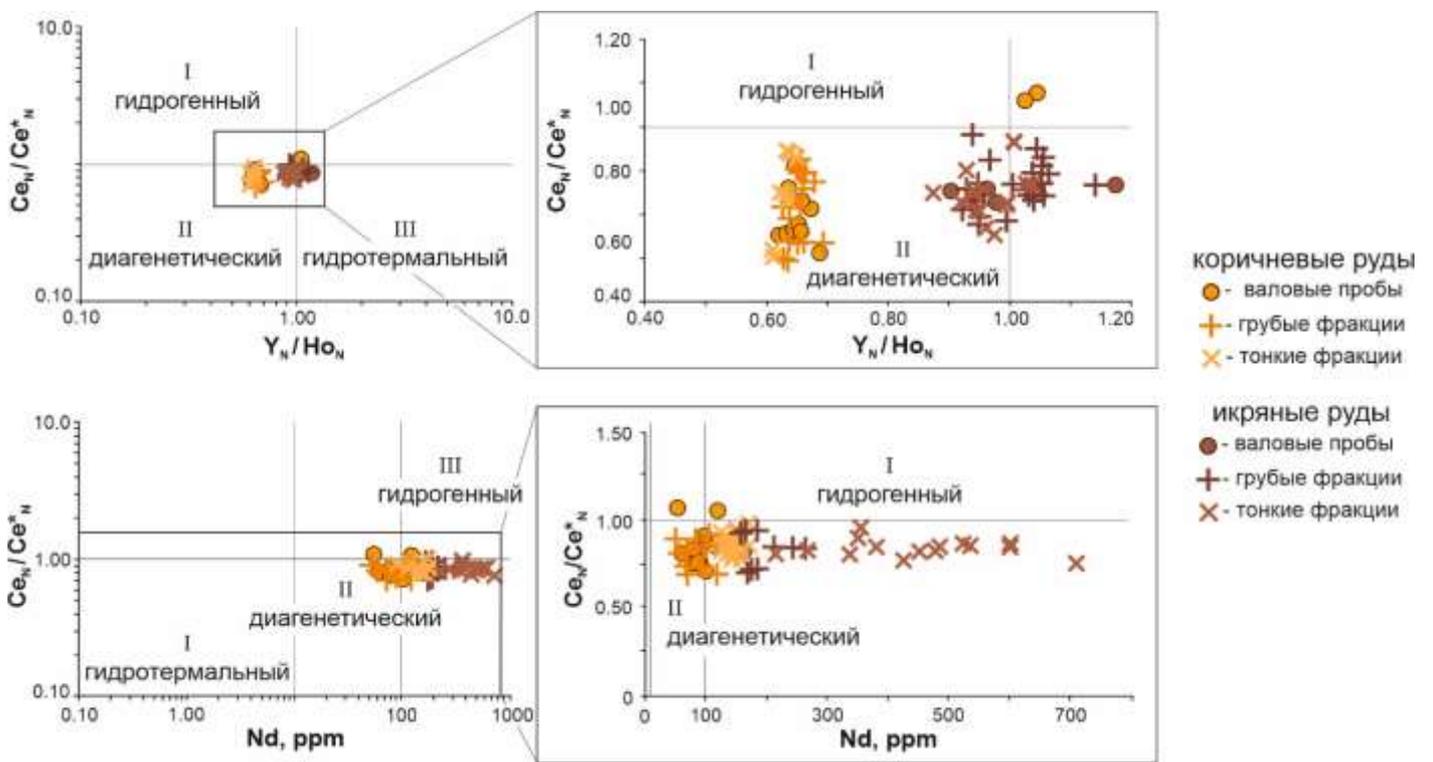


Рис. 13. Положение точек составов керченских железных руд на дискриминационных диаграммах $Ce_N/Ce^*_N - Y_N/No_N$ и $Ce_N/Ce^*_N - Nd$ [Bau et al., 2014]. $Ce^*_N = \frac{1}{2}(La_N + Pr_N)$. Подстрочный индекс «N» обозначает величину, нормализованную на постархейский австралийский глинистый сланец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

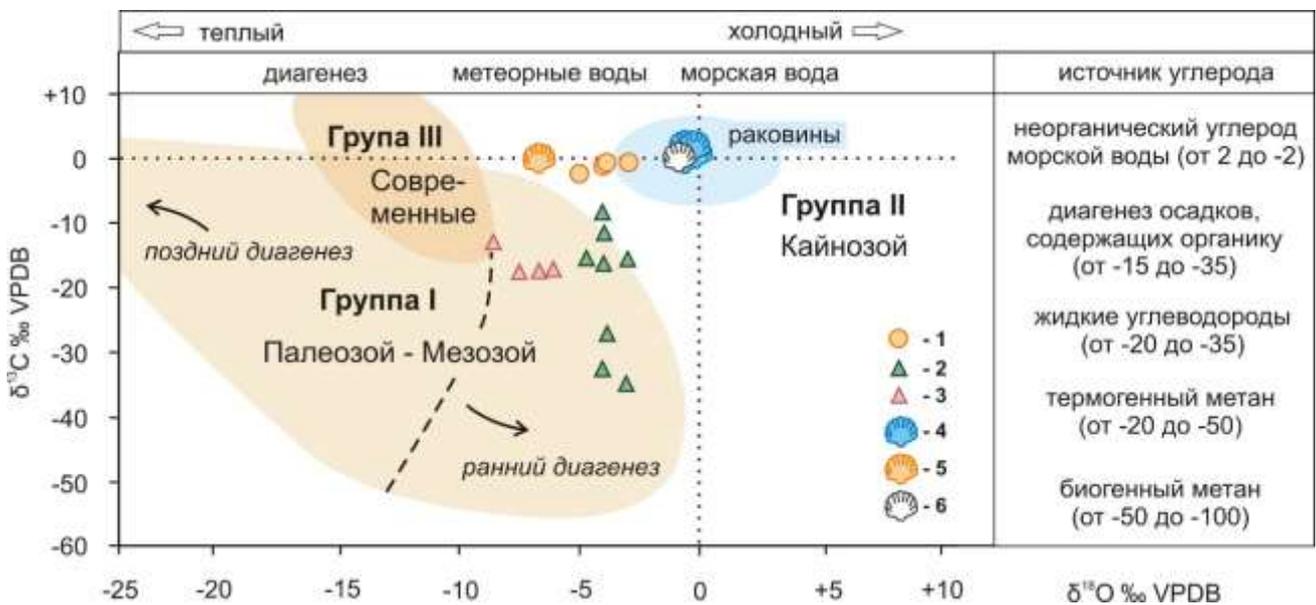


Рис. 14. Положение точек изотопного состава C и O карбонатов керченских железных руд на генерализованной схеме изотопной изменчивости углерода и кислорода карбонатов [Campbell, 2006]. Аутигенные карбонаты из керченских железных руд (N_2^1): 1 – скелетные останки моллюсков семейств *Cardiidae* и *Dreissenidae*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



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