

10. Young T. P. Phanerozoic ironstones: an introduction and review // Geological Society, London, Special Publications. – 1989. – Т. 46. – №. 1. – С. ix-xxv.

## О ПРИРОДЕ ЦИНКА В МЕСТОРОЖДЕНИЯХ МОРСКИХ ООИДОВЫХ ЖЕЛЕЗНЯКОВ

Рудмин М.А., Калинина Н.А., Максимов П.Н.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Фанерозойские морские ооидовые железняки являются известным типом осадочных хемогенных месторождений, генезис которых имеет ряд дискуссионных положений [1, 2]. В последнее время следовые проявления сульфидов цинка документируются во многих залежах ооидовых железняков Западно-Сибирского бассейна, Тургайского прогиба, Керченского бассейна, Армориканской возвышенности, современных осадков Средиземного моря, Красного моря, озера Киву и др. [3–5]. В качестве потенциальных источников цинка для морских отложений рассматриваются дистальные области гидротермальной разгрузки, органическое вещество и терригенный снос [6]. Обладая высокой мобильной способностью цинк может концентрироваться в донном осадке по средствам абиогенного или микробиального осаждения [7], часто образуя самостоятельные минеральные формы в виде сфалерита или вюрцита. Природа вюрцита и сфалерита практически не известна в условиях накопления морских ооидовых железняков. В связи с чем задачей текущего исследования послужила оценка форм нахождения минералов-концентраторов цинка в морских железняках различных месторождений для обсуждения источников металла и вероятных механизмов его осаждения.

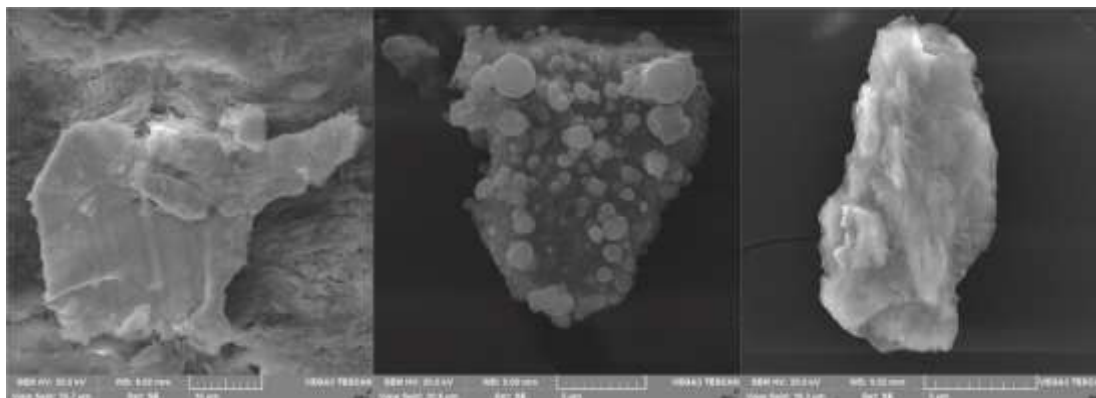
В результате были изучены геохимические и минеральные особенности ооидовых железняков мел-палеогенового Бакчарского месторождения (Западная Сибирь), верхнемеловой аятской свиты (Тургайский прогиб, Казахстан) и плиоценовых отложений марганцевого месторождения Вани (о. Милос, Греция). Первые два месторождения формировались в условиях прибрежной области эпиконтинентальных морей [5, 8]), месторождение Вани имеет гидротермальную природу. В исследованиях использовались следующие методы: петрографический анализ пород, сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) с локальным энергодисперсионным анализом (ЭДС), рентгенофлуоресцентный анализ (РФА), масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) и Rock-Eval пиролиз.

Изучаемые породы представляю собой железняки и ожелезненные песчаники или алевролиты, в которых валовая доля железа превышает 15 %, а структура отличается преобладанием автохтонных или параавтохтонных железистых ооидов или реже пелоидов. Прослои вмещающих пород отличаются повышенной долей терригенного материала как правило в виде мелкозернистых обломков кварца и полевых шпатов. Среди прочих терригенных минералов в железняках Бакчарского месторождения и аятской свиты встречаются следующие: циркон, ильменит, рутил, магнетит, апатит, эпидот и пр. В обломочной фракции железняков и вмещающих прослоев месторождения Вани отмечаются полевые шпаты, реже кварц, а также рутил. Отдельный интерес представляет *in situ* фракция железняков, в которой сульфиды цинка занимают подчиненное значение относительно минералов железа. В общем виде *in situ* минералы морских железняков Бакчарского месторождения и аятской свиты представлены следующим рядом: гётит, бертьерин, сидерит, глауконита, пирит, апатит, вюрцит, барит, галенит, самородный цинк, цинкит, а также другие редкие минералы [5, 8]). Выборка *in situ* минералов в ооидовых железняках месторождения Вани отличается наличие марганцевых минералов. Помимо гётита, бертьерина и глауконит, часто встречаются коронадит, голландит и барит, в редких случаях вюрцит.

Вюрцит является наиболее распространенной минеральной формой цинка в изучаемых месторождениях. В железняках Бакчарского месторождения вюрцит представлен отдельными зёрнами и их скоплениями как правило в смектиновом матриксе или сидеритовом цементе пород. Этот вюрцит характеризуется пластинчатой формой кристаллов и субсферическими или субидиоморфными зёрнами размером от 6 до 15 мкм. Иногда отмечаются субсферические скопления микрокристаллов сфалерита размером около 10 мкм похожие на фрамбоиды. Агрегаты сфалерита имеют схожие морфометрические параметры с фрамбоидами пирита в пределах одних слоёв Бакчарского месторождения. В химическом составе этого вюрцита регулярном фиксируются примеси Fe и Na до 2.5 и 4 %, соответственно. Самородный цинк (рис. 1) распространен в иллитовом цементе или в пределах внешних центров ооидов. Наиболее часто он встречается в трещинах и пустотах пород. Цинкит встречается крайне редко, в виде пластинчатых зерен в иллитовом цементе

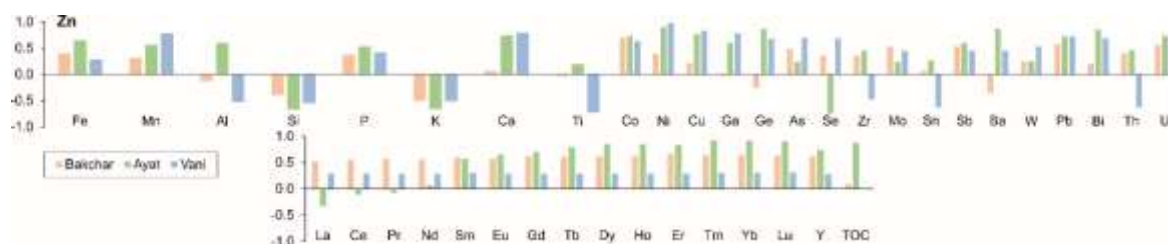
Важно отметить, что помимо вюрцита в железняках с псевдопрожилковым сидеритовым цементом встречаются неидентифицированные собственные *in situ* цинк-содержащие фазы следующего состава: 1) Zn 32.7 %, S 33.3 %, Fe 16.4 %, Cu 11.8 %, Sb 0.5 %; 2) Zn 45.4 %, S 32.6 %, Fe 11.9 %, Ta 9.2 %, Sb 0.6 %; 3) Zn 48.9 %, S 32.8 %, Fe 14.2 %, Sb 0.8 %, 4) Zn 36.8 %, S 30.2 %, Fe 30.1 % [9]. Примечательно то, что с этими слоями ассоциируются редкие включения Ni-содержащих сульфидных фаз (смизит). Неидентифицированные фазы имеют размеры включений более 4 мкм, что исключает «заражение» ЭДС спектра матричным материалом. Морфология, состав и ассоциативность цинк-содержащих минералов железняков Бакчарского месторождения позволяют предположить об их метасоматической природе за счёт замещения некоторой части фрамбоидов пирита под воздействием металлонасыщенных углекислотных флюидов. Эти флюиды были также ответственны за осаждение псевдопрожилкового сидерита [9]. Вюрцит в железняках аятской свиты встречается преимущественно среди ооидов, реже, среди сидеритового цемента, также в ассоциации с микровключениями пирита. Среди ооидов вюрцит встречается в виде тонкопластинчатых агрегатов, в цементе встречается в виде отдельных сфероидов. Состав вюрцита железняков аятской свиты также сопровождается примесью натрия, что подтверждает придонные морские условия

его образования. При этом вюрцит входящий состав цемента железняков аятской свиты отличается повышенными содержаниями примеси натрия относительно вюрцита из ооидов.



**Рис. 1. Морфология частиц самородного цинка в кортексе ооидов морских железняков  
Бакчарского месторождения (Западная Сибирь)**

Содержания цинка в валовом составе железняков Бакчарского месторождения изменяется в пределах 61–380 г/т при среднем значении 170 г/т. В составе рудовмещающего горизонта аятской свиты оно составляет 27.1–172.5 г/т (среднее 62.1 г/т), в составе слоев с железняками месторождения Вани – 277–1792 г/т (среднее 985.9 г/т). Корреляционные гистограммы изучаемых железняков относительно цинка представлены на рис. 2. Цинк всех месторождений имеет положительную корреляцию (выше 0.25) с Fe, Mn, P, Co, Ni, Cu, As, Mo, Sb, W, Pb, U, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y.



**Рис. 2. Коэффициенты корреляции между цинком и другими макро- и микроэлементами**

Отличительные корреляции (рис. 2) характерны для ооидовых железняков месторождения Вани относительно Бакчарского месторождения и аятской свиты между Zn и Ti, Zr, Sn, Th, которые свидетельствуют о вероятном сигнале гидротермального вклада. Отличительные корреляции железняков аятской свиты с высоким содержанием органического вещества (ТОС выше 0.9 %) определяются между Zn и Al, Ti, Se, La, ТОС. Вероятно, это объясняется относительно повышенным вкладом детритовой органики в привнос микроэлементом в зону накопления железняков в Тургайском проливе. В итоге положительные корреляции в железняках между цинком и макро- и микроэлементами указывают на потенциальную гетерогенность источников металла. К примеру, в железняках Бакчарского месторождения прослеживается вклад гидротермального и органического источника бюджет цинка. При этом наличие минеральных ассоциаций, соответствующих эпитептермальным залежам, свидетельствуют о возможном воздействии низкотемпературных металлонасыщенных флюидов на морской осадок. Последнее может служить предпосылкой для оценки верхнемеловых и палеогеновых отложений Западно-Сибирского железорудного бассейна с позиции поиска потенциальных структур, благоприятных для накопления стратиформных полиметаллических залежей.

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

#### Литература

1. Young T. P. Phanerozoic ironstones: an introduction and review //Geological Society, London, Special Publications. – 1989. – Т. 46. – №. 1. – С. ix-xxv.
2. Kimberley M. M. Debate about ironstone: has solute supply been surficial weathering, hydrothermal convection, or exhalation of deep fluids? //Terra Nova. – 1994. – Т. 6. – №. 2. – С. 116-132.
3. Gloaguen E. et al. Palaeozoic oolitic ironstone of the French Armorican Massif: a chemical and structural trap for orogenic base metal–As–Sb–Au mineralisation during Hercynian strike-slip deformation //Mineralium Deposita. – 2007. – Т. 42. – С. 399-422.
4. Sokol E. V. et al. 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. – Т. 127. – С. 103827.
5. 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. – Т. 100. – С. 309-325.

6. Hu S. Y. et al. Sequestration of Zn into mixed pyrite-zinc sulfide framboids: A key to Zn cycling in the ocean? // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* – 2018. – Т. 241. – С. 95-107.
7. Castillo J. et al. Biologically-induced precipitation of sphalerite-wurtzite nanoparticles by sulfate-reducing bacteria: Implications for acid mine drainage treatment // *Science of the total environment.* – 2012. – Т. 423. – С. 176-184.
8. Максимов П. Н., Рудмин М. А. Минералого-геохимические особенности верхнемеловых морских железняков аятской свиты (Тургайский прогиб) // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов.* – 2022. – Т. 333. – №. 5. – С. 70-80.
9. Rudmin M. et al. A study of iron carbonates and clay minerals for understanding the origin of marine ooidal ironstone deposits // *Marine and Petroleum Geology.* – 2022. – Т. 142. – С. 105777.

## РАЗМЫШЛЕНИЯ О ТОМ, КАК МИНЕРАЛ ТЕРСКИТ, БУДУЧИ ОБМЫТЫМ КРЕПКОЙ ВОДКОЙ, ЕСТЕСТВО СВОЕ МЕНЯЕТ В ЛИТВИНСКИТ

Самбуров Г.О., Паникоровский Т.Л., Гойчук О.Ф., Базай А.В., Яковенчук В.Н.

Федеральный исследовательский центр «Кольский научный центр» Российской академии наук, г. Апатиты, Россия

Минерал терскит,  $\text{Na}_4\text{ZrSi}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , впервые описан в 1983 году, однако ранее был найден, но неверно идентифицирован Е.И. Семеновым на о. Гренландия еще в 1969, а также в 1972 г. в пегматитах Ловозёрского массива (Кольский полуостров, Россия) [6]. Структура терскита содержит уникальные разветвлённые силикатные цепочки  $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ , соединённые в каркас через общие вершины октаэдра  $\text{ZrO}_6$  [2]. В серии работ по исследованию кинетики деионизации терскита [3-5] отмечены его ионообменные свойства в отношении Cs.

Литвинскит,  $\text{Na}_2(\square, \text{Na}, \text{Mn})\text{ZrSi}_6\text{O}_{13}(\text{OH})_5$  – один из десяти минералов группы ловозерита, согласно решению Комиссии новых минералов, номенклатуры и классификации Международной минералогической ассоциации его относят к цирсиналит-ловозеритовой подгруппе, встречается в одной ассоциации с терскитом [7]. Это один из последних открытых минералов этой группы, обнаружен в пегматитах г. Аллуйв (Ловозерский массив, Кольский п-ов). Несмотря на то, что этот минерал, по всей видимости, образуется как трансформационная псевдоморфоза по эвдиалиту, сам, в свою очередь, вероятно, замещается до бледно-сиреневого терскита [1].

Были изучены природные кристаллы гидротерскита, отобранные из пегматитовой залежи «Шкатулка» в Ловозерском массиве (Кольский полуостров, Россия). Протонирование осуществляли в растворах азотной кислоты с концентрацией 200 г/л, приготовленных самостоятельно из концентрированной азотной кислоты (ГОСТ 11125-84, осч, Россия) и дистиллированной воды собственного производства КНЦ РАН. Контактное вливание вели в стаканах из боросиликатного стекла при 289 °К в течение 38 часов из расчёта 3 см<sup>3</sup> раствора на один кристалл. После протонирования кристаллы были троекратно промыты в дистиллированной воде из расчёта 40 см<sup>3</sup> на 1 кристалл и были высушены в течение 4 часов при 333 °К.

Кристаллы были исследованы методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре Synergy S (MoK- $\alpha$  излучение), с использованием программного обеспечения CrysAlis (Rigaku Corporation). Кристаллические структуры были уточнены с помощью программного пакета SHELXL. Графическое изображение структур было создано с использованием компьютерной программы VESTA 3.

Морфология кристаллов была исследована при помощи электронного микроскопа LEO-1450. Химический состав был изучен на волно-дисперсионном электронно-зондовом микроанализаторе Cameca MS-46 (ГИ КНЦ РАН; напряжение и сила тока 20 кВ и 20-30 нА, диаметр зонда 20 мкм).

В таблице 1 представлены химические составы минералов до и после обработки раствором азотной кислоты.

Таблица 1

Результаты волно-дисперсионного анализа исходных и конечных продуктов.

| Элемент | Содержание, % <sub>масс</sub> |                       | Оксид             | Содержание, % <sub>масс</sub> |                       |
|---------|-------------------------------|-----------------------|-------------------|-------------------------------|-----------------------|
|         | Терскит                       | Продукт трансформации |                   | Терскит                       | Продукт трансформации |
| O       | 36.98                         | 37.21                 | -                 | -                             | -                     |
| Na      | 6.77                          | 2.96                  | Na <sub>2</sub> O | 9.12                          | 3.99                  |
| Si      | 25.98                         | 27                    | SiO <sub>2</sub>  | 55.58                         | 57.77                 |
| K       | 0.67                          | 0.24                  | K <sub>2</sub> O  | 0.81                          | 0.29                  |
| Ti      | 0.46                          | 0.15                  | TiO <sub>2</sub>  | 0.76                          | 0.25                  |
| Mn      | 0.07                          | 1.31                  | MnO               | 0.09                          | 1.7                   |
| Zr      | 12.67                         | 13.81                 | ZrO <sub>2</sub>  | 17.12                         | 18.66                 |

Результаты химического анализа указывают на то, что после выдерживания в растворе кислоты массовая доля натрия, калия в кристаллах существенно снижается.

В результате рентгеноструктурных исследований (Табл. 2) было отмечено, что при комнатной температуре из терскита образуется аналог литвинскита.

На рисунке представлены структуры исходного и конечного кристаллов (для наглядности отображены только кремниевые и циркониевые составляющие)

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что в процессе протонирования терскита имеет место изменение его кристаллической структуры с трансформацией в структуру литвинскита – представителя группы